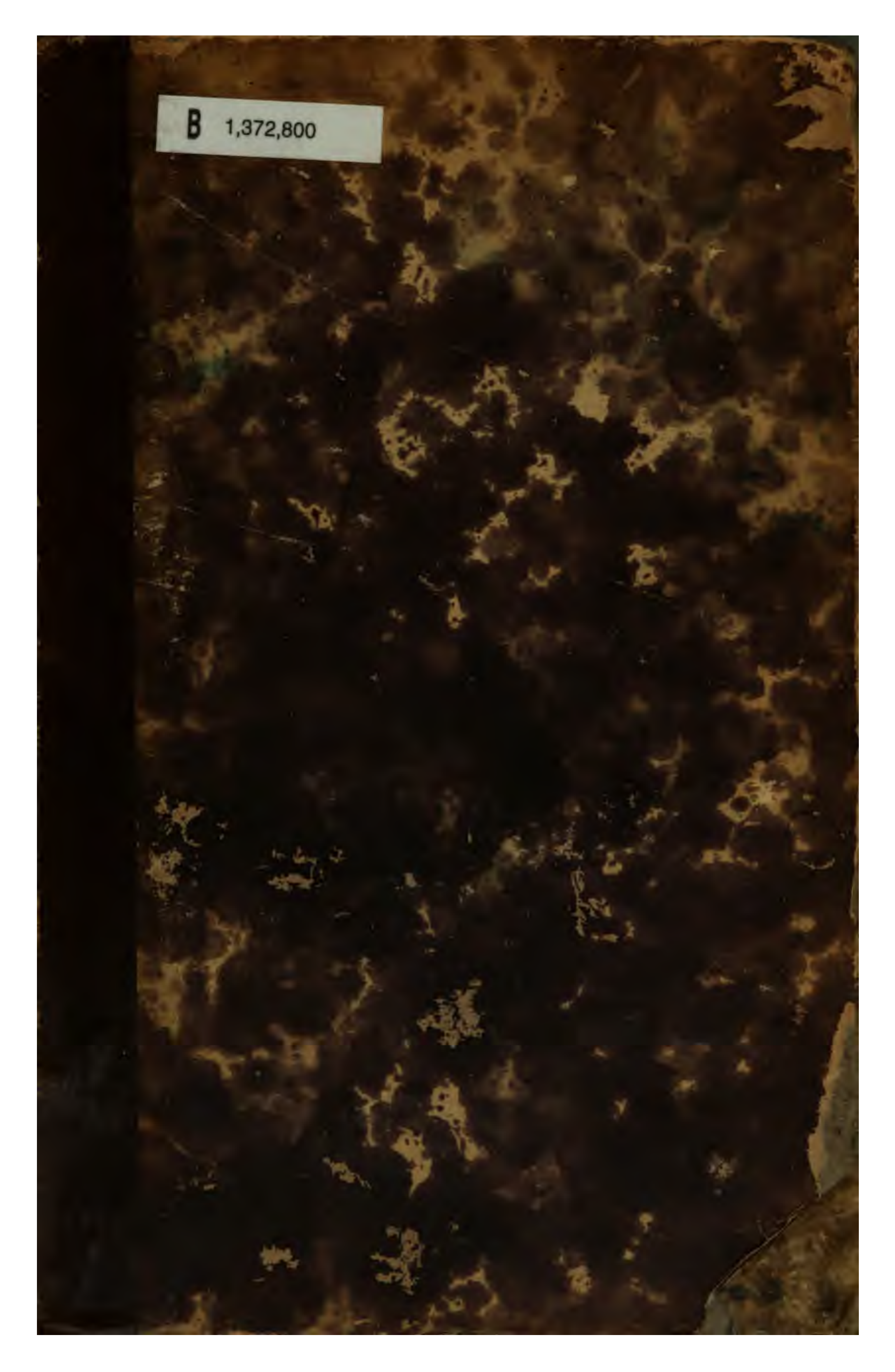
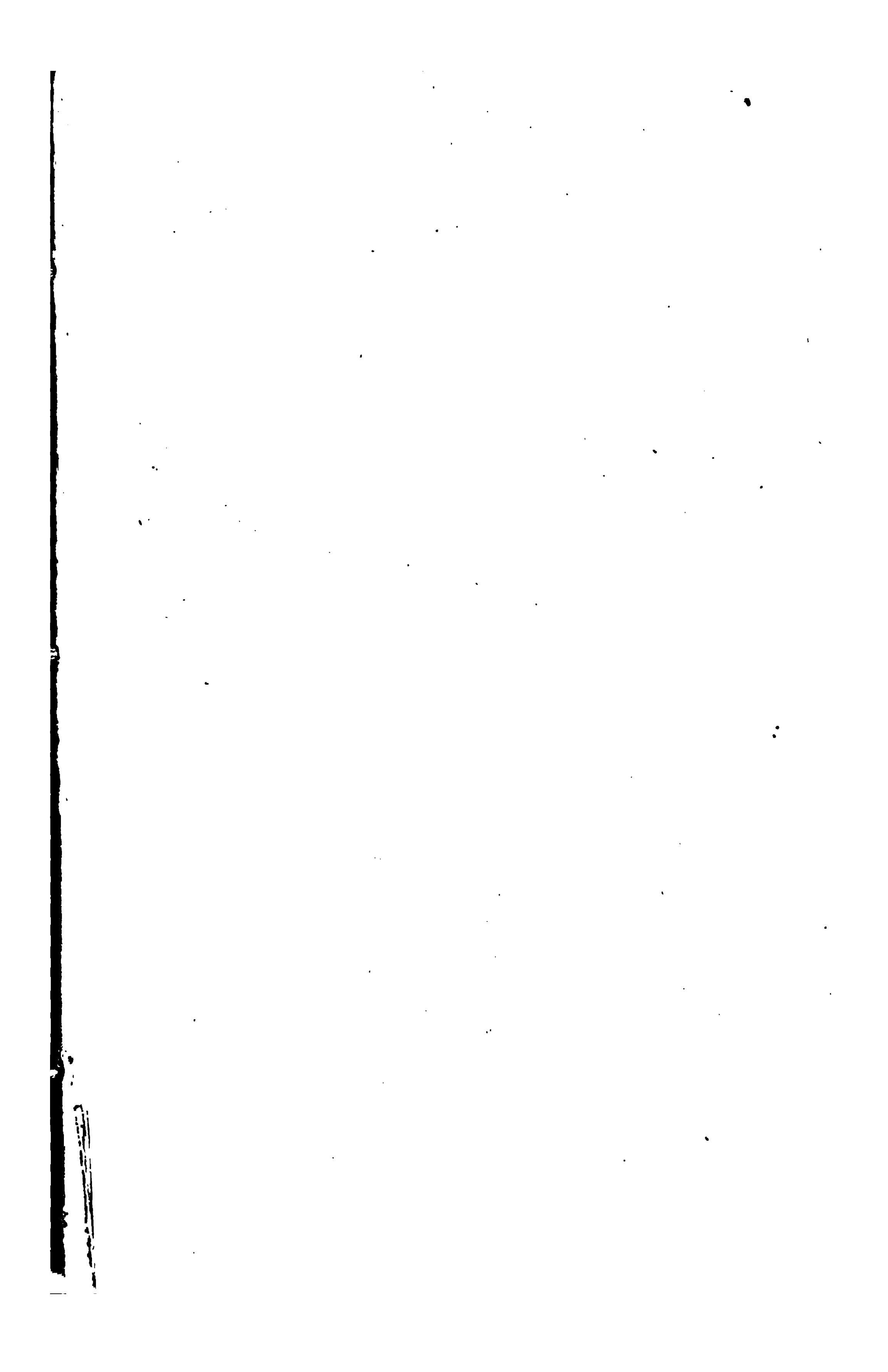




Rammelsberg, Karl Friedrich.

LEHRBUCH

DER

CHEMISCHEN

METALLURGIE

VON

Dr. C. F. RAMMELSBERG,

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT UND LEHRER AM K. GEWERBE-
INSTITUT ZU BERLIN.

BERLIN.
VERLAG VON C. G. LÜDERITZ.
1850.

HERRN

J. C. ZINCKEN,

HERZOGLICH ANHALT-BERNBURGISCHEM OBER-BERGRATH UND DIREKTOR DES BERG- UND HÜTTENWESENS, RITTER DES ROTHEN ADLERORDENS DRITTER KLASSE UND DES ANHALTINISCHEN HAUSORDENS ALBRECHTS DES BÄREN ETC. ETC.

IN LIEBE UND VEREHRUNG

DER VERFASSER.

Vorrede.

Bei den chemisch-metallurgischen Vorträgen des Verf. an der hiesigen Universität war das Bedürfniss eines Leitfadens schon längst fühlbar. Dies veranlasste die vorliegende Zusammenstellung derjenigen Theile der Hüttenkunde, welche auf chemischen Thatsachen und Gesetzen beruhen, und die, wenn sie auch kein Ganzes bilden, doch jedenfalls einen sehr wichtigen Abschnitt ausmachen.

Die chemische Kenntniss der Hüttenprodukte ist noch bei weitem nicht vollständig. Einzelne Beiträge zu derselben, theils vom Verf. selbst, theils unter seiner Leitung geliefert, wird man nicht vermissen.

Vielleicht möchte eine vollständigere und mehr umfassende Behandlung des Gegenstandes in der Folge die Mängel dieses ersten Versuches so viel wie möglich zu beseitigen im Stande sein.

Berlin, im August 1850.

Der Verfasser.

Inhalt.

Einleitung.

Unter Metallurgie versteht man die Gesammtheit derjenigen Operationen, durch welche die in den Künsten und Gewerben angewandten Metalle aus ihren Erzen dargestellt und in die zu ihrer Anwendung passende Form gebracht werden. Da jene Operationen fast ausschliesslich auf Hüttenwerken vorgenommen werden, so ist die Metallurgie ein wesentlicher Theil der gesammten Hüttenkunde.

Die metallurgischen Prozesse sind theils mechanische, theils chemische. Zu jenen gehören die Aufbereitungsarbeiten, d. h. das Pochen, Mahlen, Schlämmen, Waschen; ferner die Darstellung von Gusswaaren, von Blech, Draht u. s. w. Zu den chemischen Operationen gehört das Rösten, Schmelzen, Amalgamiren u. s. w., kurz alle diejenigen Arbeiten, welche nicht blos die äussere Form der Erze oder sonstigen Produkte verändern, sondern vorzugsweise ihre chemische Natur, ihre Bestandtheile, modificiren.

Wir haben es hier ausschliesslich mit diesen chemischen Hüttenprozessen zu thun, wir verfolgen die chemischen Veränderungen, welche das Erz unter der Hand des Hüttenmannes erfährt, bis dahin, wo das Metall oder die für die Technik nutzbare Verbindung desselben daraus hervorgehen. Wir erklären die Theorie dieser Prozesse, welche wir stets der allgemeinen Chemie entlehnen, und bestimmen die physikalischen und chemischen Eigenschaften der verschiedenen Hüttenprodukte. Hieraus ergiebt sich die Nothwendigkeit, jedes einzelne Metall seinen chemischen Verhältnissen nach zu kennen, so wie auch seine in der Natur vorkommenden Verbindungen, welche als Erze den Rohstoff für alle Hüttenprozesse abgeben,

genau ins Auge zu fassen. Von den mechanischen Operationen wird nur das anzuführen sein, was zum Verständniss der chemischen unumgänglich nöthig ist, gleichwie aus der allgemeinen Hüttenkunde die Kenntniss der Oefen und sonstigen Apparate, so wie der Manipulationen nur kurz zu berühren ist.

Die chemische Metallurgie zerfällt in einen allgemeinen und in einen speciellen Theil. Jener beschäftigt sich mit der Kenntniss der Metalle im Allgemeinen, mit den stets wiederkehrenden grossen metallurgisch-chemischen Prozessen des Röstens und Schmelzens, und mit der Lehre von den Brennmaterialien. Der specielle Theil führt dies für jedes einzelne Metall weiter aus.

A. Allgemeiner Theil.

Chemische Eigenschaften der Metalle.

Unter den einfachen Körpern bilden die Metalle die bei weitem grössere Anzahl. Obwohl viele von ihnen ähnliche Eigenschaften besitzen, so ist es doch kaum möglich, allen gemeinschaftliche Charaktere aufzustellen, da die Klassificirung der einfachen Körper in metallische und nichtmetallische eben so künstlich und nur für die Erleichterung des Studiums von Gewicht ist, wie viele ähnliche. Undurchsichtigkeit, eigenthümlicher (Metall-) Glanz, grosse Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität giebt man gewöhnlich als die unterscheidenden (physikalischen) Kennzeichen der Metalle an, ohne dass dieselben jedoch eine scharfe Trennung von den nichtmetallischen Elementen zulassen. So ist ein dünnes Goldblättchen nicht undurchsichtig, insofern es die grünen Lichtstrahlen hindurchlässt. Der Glanz aber ist einem Metall nur im compakten Zustande eigen, und tritt an pulverigen Metallen, in welcher Form manche allein nur bekannt sind, erst beim Drücken oder Reiben hervor (Kupfer oder Eisen, aus ihren Oxyden mittelst Wasserstoff reducirt). Andererseits zeigen auch Nichtmetalle, wie z. B. Jod, vollkommenen Metallglanz. Ob ein Metall die Wärme oder die Elektricität gut leitet oder nicht, hängt gleichfalls von dem Zustand seiner Masse ab, so wie andererseits unter gewissen Umständen auch Nichtmetalle, z. B. Kohle,

wenn sie lange einer hohen Temperatur ausgesetzt war, eine grosse Leitungsfähigkeit erlangen. Ueberhaupt ist die Stellung mancher Elemente zweifelhaft, da Selen und Arsenik von einigen Chemikern als Metalle, von anderen als Nichtmetalle betrachtet werden.

Die Metalle, welche Gegenstand der Metallurgie sind, gehören ohne Ausnahme zu den schon seit langer Zeit bekannten (eigentliche Metalle), während die Alkali- und Erdmetalle (d. h. diejenigen, deren Oxyde die Alkalien und Erden sind) kaum an und für sich, sondern hauptsächlich nur als Oxyde für den Metallurgen in Betracht kommen. Die Metalle dieser Abtheilung, deren Kenntniss erst seit der Entdeckung des Kaliums durch Humphry Davy im Jahre 1807 datirt, lassen sich wegen ihrer grossen Verwandschaft zum Sauerstoff nur schwer darstellen, und oxydiren sich aus demselben Grunde auch an der Luft schnell. Obwohl sie Metallglanz besitzen (so weit man sie im geschmolzenen Zustande kennt), so sind sie doch in ihrer äusseren Erscheinung und ihren physikalischen Eigenschaften von den eigentlichen Metallen ziemlich verschieden. Ihr specifisches Gewicht ist im Allgemeinen sehr gering (Kalium z. B. ist leichter als Wasser), während dasselbe für die eigentlichen Metalle schon im gewöhnlichen Leben als ein besonderer Charakter betrachtet wird, da die wichtigsten Metalle die dichtesten Körper sind, ihre Dichtigkeit die des Wassers 6—20mal übertrifft.

Mit Rücksicht auf ihre chemischen Eigenschaften bilden die eigentlichen Metalle gewisse Gruppen, die indessen nicht scharf gesondert sind, daher ihre Aufstellung nur einen relativen Werth hat. So z. B. die edlen Metalle (Gold, Silber, Platin), die elektropositiven Metalle (Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Zink, Blei), die Chromgruppe (Chrom, Vanadin, Uran, Wolfram, Molybdän), die spröden flüchtigen Metalle (Arsenik, Antimon, Tellur) u. s. w.

Unter den physikalischen Eigenschaften der Metalle sind Geschmeidigkeit und Schmelzbarkeit vor anderen wichtig.

Die geschmeidigsten Metalle sind zugleich die zähesten, und obwohl es kaum möglich ist, nach dem Grade dieser Eigenschaft eine genaue Reihenfolge festzustellen, so lässt sich eine

solche doch im Ganzen angeben, und Eisen, Kupfer, Platin, Silber, Gold, Zinn, Zink, Blei bilden in dieser Beziehung eine absteigende Reihe. Zu den spröden Metallen, welche unter dem Hammer in Stücke oder Pulver zerfallen, gehören Antimon, Arsenik, Wismuth u. s. w.

In Betreff der durch Wärme hervorgebrachten Aenderung des Aggregatzustandes*) bei den Metallen, oder ihrer Schmelzbarkeit ist zu bemerken, dass nur ein Theil von ihnen in den drei Aggregatzuständen bekannt ist. So kennen wir im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande mit Sicherheit: Quecksilber, Zink, Blei, Antimon, Kadmium. Aus dem festen Zustande geht das Arsenik in der Hitze unmittelbar in den gasförmigen über. Sonst aber kann man die Metalle je nach dem Grade ihrer Schmelzbarkeit in zwei Abtheilungen bringen, nämlich:

1. solche, die unter der Rothglühhitze schmelzen (leichtflüssige Metalle), wie Zinn, Blei, Wismuth, Zink, Antimon u. s. w.
2. solche, die erst in viel höherer Temperatur schmelzen (strengflüssige Metalle), wie Silber, Gold, Kupfer, Eisen, Mangan, Platin u. s. w.

Wegen Mangel eines sich auf das Quecksilberthermometer beziehenden Pyrometers sind die Angaben über den Schmelzpunkt der Metalle nur bei den leichtflüssigsten einigermassen richtig; in der Praxis kommt es aber auch weniger auf die absolute Höhe des Schmelzpunktes, als vielmehr auf die relativ leichtere oder schwerere Schmelzbarkeit der Metalle an, welche die Erfahrung festgestellt hat, und wonach sich die Construktion der Schmelzapparate (Oefen etc.) richtet.

Wenn einige Metalle, wie Iridium, Chrom u. a. als unschmelzbar betrachtet werden, weil es bisher nicht glückte, sie flüssig zu machen, so liegt dies wohl nur in dem Mangel hinreichend hoher Temperaturen, da man ja auch das Platin lange Zeit für unschmelzbar hielt.

Verhalten der Metalle zum Sauerstoff. Oxydation und Reduktion.

Die Verbindungen der Metalle mit dem Sauerstoff, die Metalloxyde, gehören zu den wichtigsten und zahlreichsten un-

*) Alle eigentlichen Metalle sind bei gewöhnlicher Temperatur fest; nur das Quecksilber ist flüssig.

ter den chemischen Verbindungen. Sie sind um so zahlreicher, als die meisten Metalle, dem Gesetz der multiplen Proportionen gemäss, sich mit dem Sauerstoff in mehreren Verhältnissen verbinden, also mehrere Oxydationsstufen bilden. Jenem Gesetz zufolge stehen die Sauerstoffmengen in diesen verschiedenen Oxydationsstufen eines und desselben Metalls bei gleicher Menge Metall unter einander in einem einfachen Verhältniss. So verbinden sich z. B.

350,5 Gewichtstheile Eisen mit 100 Gwthl. Sauerstoff zu Eisenoxydul,

350,5 Theile Eisen mit $1\frac{1}{2} \times 100 = 150$ Th. Sauerstoff zu Eisenoxyd.

Oder

345,9 Th. Mangan + 100 Th. Sauerstoff = Manganoxydul.
„ „ „ + 150 „ „ = Manganoxyd.
„ „ „ + 200 „ „ = Mangansuperoxyd.
„ „ „ + 300 „ „ = Mangansäure.
„ „ „ + 350 „ „ = Uebermangansäure.

Während die Oxyde der Alkali- und Erdmetalle stets basischer Natur sind, finden wir unter den eigentlichen Metalloxyden sowohl Basen als auch Säuren. Metalle, welche, wie Silber, Blei, Kupfer, Eisen, Zink u. s. w. vorzugsweise basische Oxyde besitzen (d. h. solche, die sich mit Säuren zu Salzen verbinden), nennt man elektropositive Metalle, und die basischen Oxyde selbst elektropositive Oxyde, während Metalle, wie z. B. Antimon, Arsenik, Molybdän, Wolfram etc., deren Oxyde Säuren sind, elektronegative Metalle, diese Oxyde überhaupt gleichwie alle Säuren elektronegative Oxyde heissen. Indessen ist diese Unterscheidung keine scharf bestimmte, da es viele Metalle giebt, unter deren Oxyden man sowohl Basen als auch Säuren antrifft, indem jene die niedrigeren, diese die höheren (sauerstoffreicheren) Oxydationsstufen bilden. So z. B. Mangan, Chrom, selbst Eisen u. a.

Obwohl aus der allgemeinen Chemie bekannt, muss doch hier daran erinnert werden, dass überhaupt der elektro-chemische Charakter der Oxyde (d. h. ihre Eigenschaft, entweder eine Basis oder eine Säure zu sein) nur bei denjenigen constant ist, welche sich durch starke Affinitäten auszeichnen, d. h. bei den starken Basen und den starken Säuren, dass er dagegen bei den übrigen nur einen relativen Sinn hat, und

stets durch den des mit ihnen in Verbindung tretenden Oxyds bedingt wird, was den allgemeinen elektro-chemischen Vorstellungen entspricht. Schwache Basen sind Säuren, wenn sie sich mit starken Basen verbinden, und schwache Säuren werden zu Basen, wenn sie sich mit starken Säuren vereinigen. Beispiele liefern Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Antimonoxyd, Zinnoxyd u. s. w. Eine nicht grosse Zahl von Metalloxyden verbindet sich nicht leicht mit anderen Oxyden; es sind dies die Suboxyde und Superoxyde.

Von den stärkeren Basen unter den Metalloxyden nimmt man an, dass sie gleich den Alkalien und alkalischen Erden, aus 1 Atom Metall und 1 Atom Sauerstoff bestehen. Ihr allgemeiner Ausdruck ist mithin = $\dot{R}$ (wo R = Radikal, Metall und der Punkt, wie immer, das Sauerstoffatom bezeichnet). Eisenoxydul ($\dot{Fe}$), Kupferoxyd ($\dot{Cu}$), Silberoxyd ($\dot{Ag}$), Manganoxydul ($\dot{Mn}$), Zinkoxyd ($\dot{Zn}$) und viele andere gehören hierher.

Die Oxyde, welche 2 At. Metall und 3 At. Sauerstoff enthalten, $\dddot{R}$, wie z. B. Eisenoxyd, Manganoxyd, Chromoxyd, sind schwache Basen.

Die Metalloxyde sind schon in ihren physikalischen Eigenschaften von den Metallen sehr verschieden. Früher nannte man sie Metallkalke, und der Prozess des Oxydirens wurde Calciniren genannt.

Fast alle Metalloxyde sind unschmelzbar (Bleioxyd, Wismuthoxyd, Antimonoxyd schmelzen). Einige sind flüchtig (Antimonoxyd, arsenige Säure).

Die Verwandtschaft des Sauerstoffs zu den einzelnen Metallen ist von sehr verschiedener Stärke, und schon seit alter Zeit unterscheidet man edle Metalle und unedle. Edle Metalle sind nämlich diejenigen, welche sich weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erhitzen in der Luft oxydiren, und deren (anderweitig dargestellte) Oxyde durch blosses Erhitzen wieder in Metall und Sauerstoff zerfallen (reducirt werden). Unedle Metalle hingegen sind diejenigen, welche, wegen grösserer Affinität zum Sauerstoff, sich an der Luft bei irgend einer Temperatur oxydiren, und deren Oxyde durch Erhitzen niemals zu Metallen reducirt werden.

Auch diese Eintheilung ist nicht streng durchzuführen, wie das Verhalten des Quecksilbers beweist.

Unter den unedlen Metallen scheint das Mangan die grösste Verwandtschaft zum Sauerstoff zu haben, und sich darin den Alkali- und Erdmetallen zu nähern. Die Oxydation der meisten Metalle an der Luft in gewöhnlicher Temperatur ist aber in der Regel nur eine Folge der gleichzeitigen Wirkung von Feuchtigkeit und Kohlensäure, da sie in reiner trockner Luft nicht erfolgt.

Nicht alle Oxyde der unedlen Metalle sind in der Glühhitze unveränderlich, wie Eisenoxyd, Zinkoxyd, Kupferoxyd u. s. w. Manche verlieren in stärkerer Glühhitze einen Theil Sauerstoff, indem sie sich in niedrigere Oxyde verwandeln; dies gilt ganz allgemein von den Superoxyden. Gewisse Oxyde nehmen aber auch beim Glühen an der Luft noch Sauerstoff auf (Bleioxyd wird Mennige, Eisenoxydoxydul wird Eisenoxyd, Kupferoxydul wird Kupferoxyd).

Erfolgt die Oxydation eines Metalls unter lebhafter Entwicklung von Licht und Wärme, so heisst sie Verbrennung; die Metalle sind brennbare Körper. Gewöhnlich erfolgt die Verbrennung erst in sehr hoher Temperatur (Weissglühhitze). Indessen hängt die Temperatur, bei welcher ein Metall sich oxydirt, ganz und gar von dem Zustand seiner Masse ab, insofern der schwammige poröse Zustand, in welchem man Metalle z. B. nach dem Erhitzen ihrer Oxyde in Wasserstoffgas erhält, sie fähig macht, schon bei gewöhnlicher Temperatur sich rasch zu oxydiren, zuweilen selbst lebhaft zu verbrennen (Eisen, Kobalt u. s. w.).

Die Oxydation der Metalle erfolgt theils auf trocknem, theils auf nassem Wege. Auf jenem geschieht sie:

a. entweder durch blosses Erhitzen an der Luft (Zink, Eisen, Kupfer u. s. w.)

b. oder durch Erhitzen des Metalls mit Körpern, welche in der Hitze Sauerstoff entwickeln, wie z. B. Salpeter, chlorsaures oder zweifach chromsaures Kali. Hierdurch können selbst manche edle Metalle (Platin) oxydirt werden; das entstandene Oxyd geht dann eine Verbindung mit dem Kali ein. Auch Kalihydrat wirkt in gleicher Art sehr kräftig.

Auf nassem Wege erfolgt die Oxydation eines Metalles durch Auflösen in einer Säure (am besten Salpetersäure), wobei stets ein Metallsalz entsteht, aus dessen Auflösung das Metalloxyd, fast immer in chemischer Verbindung mit Wasser, als Hydrat, durch ein Alkali abgeschieden werden kann. Durch Erhitzen verwandelt sich dies Hydrat in wasserfreies Oxyd.

Derjenige Prozess, durch welchen einem Metalloxyde der Sauerstoff entzogen wird, heisst Reduktion. Sie ist eine vollkommene, wenn dabei das Metall erhalten, also sämmtlicher Sauerstoff abgeschieden wird, oder eine partielle, wenn dabei eine niedere Oxydationsstufe entsteht. Nur die vollständige Reduktion ist der Zweck metallurgischer Prozesse.

a. Reduktion auf trocknem Wege. Sie erfolgt auf mehrfache Art:

1. durch Erhitzen des Oxyds an und für sich. Vollkommene Reduktion erfolgt auf diese Weise nur bei den Oxyden der edlen Metalle.

2. durch Erhitzen in Wasserstoffgas. Sie beruht darauf, dass der Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser verbindet. Diese Reduktion ist eine vollkommene bei den Oxyden von Eisen, Kupfer, Blei, Wismuth u. s. w., eine partielle bei den höheren Oxydationsstufen von Mangan, Uran u. a., während manche Oxyde, z. B. Zinkoxyd, Chromoxyd, Manganoxydul, Uranoxydul etc. von Wasserstoffgas nicht verändert werden.

3. Obwohl der Hüttenmann niemals Wasserstoffgas für sich anwendet, so tritt doch dieses Gas durch Zersetzung von Wasser oder als Destillationsprodukt des Brennmaterials häufig auf.

4. durch Erhitzen mit Kohle. Diese Art der Reduktion ist für metallurgische Zwecke die allgemeinste und wichtigste; sie wird im Grossen in Schacht- und Flammöfen, im Kleinen (beim Probiren) in Tiegeln ausgeführt, welche entweder mit Kohle ausgefüttert sind (Kohlentiegel), oder in denen das Oxyd, mit Kohlenpulver genau gemengt, erhitzt wird. Hierbei verbindet sich der Sauerstoff des Oxyds mit einem Theil der Kohle, und zwar, da diese stets in grossem Ueberschuss genommen wird, zu Kohlenoxydgas. Aber selbst wenn das angewandte Oxyd völlig rein war, was im Grossen fast niemals der Fall ist, so erhält man doch auf diesem Wege fast immer

ein kohlenhaltiges Metall (Eisen, Kupfer), sofern letzteres nicht etwa flüchtig ist, und also der Prozess eine Destillation darstellt (Zink).

Einige Metalloxyde, die jedoch zu den seltneren gehören, werden durch Kohle nicht reducirt, z. B. Uranoxydul, oder nur sehr unvollständig, wie Titan- und Tantalsäure etc.

5. durch Kohlenoxydgas. Diese Art der Reduktion gründet sich darauf, dass das Kohlenoxyd sich mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu Kohlensäure verbindet. $CO + O = CO^2$. Oder 1 Gewichtstheil Kohlenoxydgas bildet hierbei 1,5688 Gwthle. Kohlensäure. Es ist dazu jedenfalls eine höhere Temperatur erforderlich. Früher nicht beachtet, ist die Wirkung des Kohlenoxydgases, welches beim Verbrennen grosser Mengen Kohle in den Oefen in reichlichem Maasse gebildet wird, jetzt als sehr wichtig erkannt worden bei metallurgischen Prozessen, und ein grosser Theil der Wirkung, welche man lange Zeit der Kohle zuschrieb, kommt auf Rechnung des Kohlenoxydgases.

Das Kohlenoxydgas ist es gleichfalls, welches die Reduktion von manchen Oxyden (Nickeloxyd) beim Erhitzen in porösen Tiegeln an und für sich vermittelt.

Eben so wirkt es, wenn gewisse oxalsaure Metallsalze (von Nickel, Kobalt), in verschlossenen Gefässen geglüht, regulinisches Metall geben, indem die Oxalsäure = C^2O^3 in Kohlenoxyd und Kohlensäure zerfällt, $C^2O^3 = CO + CO^2$, und jenes sich durch den Sauerstoff des Oxyds gleichfalls in Kohlensäure verwandelt.

6. durch ein anderes Metall, welches zum Sauerstoff grössere Verwandtschaft hat, wozu gewöhnlich Kalium dient. Diese Methode, welche auf alle Metalloxyde Anwendung findet, ist wegen ihrer Kostbarkeit nur für chemische Versuche brauchbar.

b. Reduktion auf nassem Wege:

1. durch ein anderes Metall, welches das zu reducirende aus seiner Auflösung niederschlägt, indem ein Aequivalent durch ein anderes ersetzt wird. So fällt Quecksilber das Gold; Quecksilber, Kupfer etc. das Silber; Eisen das Kupfer, Zink das Blei aus ihren Auflösungen, worauf die Darstellung des Cementkupfers beruht. In der Reihe: Gold, Silber, Quecksilber, Wismuth, Kupfer, Zinn, schlägt jedes Metall die

ihm vorhergehenden nieder. Hierher gehört auch die galvanische Fällung von Metallen (Galvanoplastik).

In manchen Fällen erfolgt nur partielle Reduktion. So werden Eisenoxydsalze durch Kupfer zu Eisenoxydulsalzen, molybdän- und wolframsaure Salze durch Kupfer oder Eisen zu intermediären Oxyden, Titansäure zu Titanoxyd reducirt.

2. durch Oxyde, welche sich leicht mit noch mehr Sauerstoff verbinden, sich leicht höher oxydiren, wie z. B. schweflige Säure, Oxalsäure, phosphorige Säure, arsenige Säure, Zinnoxydul- und Eisenoxydulsalze (viele organische Verbindungen). Diese Wirkung erstreckt sich aber vorzugsweise nur auf die Auflösungen edler Metalle.

Die Alkalien und Erden widerstehen den kräftigsten Reduktionsmitteln, und lassen sich nur mittelst Kalium oder eines starken elektrischen Stroms zersetzen. Dies ist, wie sich später ergeben wird, für die metallurgischen Reduktionsprozesse von grosser Wichtigkeit, da insbesondere die Erden und die Kieselsäure die gewöhnlichen Begleiter der Metalloxyde in deren Erzen sind.

Metallsalze.

So wie es überhaupt zwei Hauptklassen von Salzen giebt, Amphid- und Haloidsalze, so auch in Betreff der Metalle. Unter jenen sind die Sauerstoffsalze die wichtigsten. Sie entstehen durch Auflösen eines Metalls oder Metalloxyds in einer Sauerstoffsäure. Kein Metall kann sich mit einer Säure verbinden, bevor es sich oxydirt hat. Diese Oxydation erfolgt entweder auf Kosten der Säure selbst oder des in ihr enthaltenen Wassers. Im ersteren Falle wird eine niedrigere Oxydationsstufe des Säureradikals frei, im letzteren dagegen Wasserstoffgas. Jenes findet statt beim Auflösen eines Metalls in Salpetersäure, wobei sich Stickstoffoxydgas, oder in concentrirter Schwefelsäure, wobei sich schweflige Säure entwickelt, dieses erfolgt bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure.

Unter den gewöhnlichen Säuren eignet sich Salpetersäure am besten zum Auflösen der Metalle, da ihre Wirkung gewöhnlich schon ohne Anwendung äusserer Wärme eintritt, und die entstehenden salpetersauren Metallsalze leichtlöslich sind. Antimon und Zinn werden zwar oxydirt, allein die entstandenen Oxyde sind in der Säure unauflöslich und ähnlich

verhält sich Arsenik. Gold und Platin (Iridium u. s. w.) werden von ihr gar nicht angegriffen. Sie dient daher zur Scheidung beider vom Silber (woher ihr alter Name Scheidewasser).

Schwefelsäure im concentrirten Zustande (als Hydrat, $\dot{H}\dddot{S}$) verwandelt in der Wärme alle Metalle, ausser Gold und Platin, in schwefelsaure Salze, welche mit Ausnahme weniger (schwefels. Bleioxyd) in Wasser löslich sind. Sie dient daher zur Scheidung des Goldes von Silber und Kupfer im Grossen (Affinirung).

Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) löst mit Leichtigkeit nur Eisen, Zink, Nickel, Kobalt, Zinn etc. auf, greift andere, wie Kupfer, Blei, wenig an, und hat auf Gold und Platin gar keine Wirkung. Im ersten Fall entsteht immer ein Chlormetall, während Wasserstoffgas entweicht.

Königswasser ist ein Gemisch von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, welches durch gegenseitige Zersetzung beider Chlor entwickelt, und die meisten Metalle sehr heftig angreift. Die entstehenden Chlormetalle, welche zuweilen höhere Chloride als die mittelst Chlorwasserstoffsäure erhaltenen sind (Eisen), lösen sich grösstentheils in Wasser auf, wovon nur Blei und Silber eine Ausnahme machen. Königswasser ist auch das Auflösungsmittel für Gold und Platin.

Für die metallischen Sauerstoffsalze gelten die allgemeinen Gesetze, die constante Sättigungscapacität der Säuren und das einfache Sauerstoffverhältniss zwischen Säure und Basis betreffend. Unter ihnen findet man insbesondere die zahlreichen Sättigungsstufen, deren eine gewöhnlich als die neutrale betrachtet wird, ungeachtet diese Bezeichnung fast gar keinen Werth hat, da die in Wasser löslichen Metallsalze fast ohne Ausnahme sauer reagiren, und nur der Begriff saurer und basischer Salze dadurch bestimmt wird.

Die metallischen Haloidsalze, so weit sie bei metallurgischen Prozessen dargestellt werden, bilden sich direkt durch die Wirkung des Salzbildners, des Chlors, auf das Metall (Bildung von Chlorsilber beim Rösten kochsalzhaltiger Amalgamirbeschickungen), oder auf nassem Wege aus dem Metall und gewissen höheren Chloriden, wie z. B. Eisen- und Kupferchlorid (Bildung des Chlorsilbers bei der amerikanischen Amalgamation).

Den verschiedenen Oxydationsstufen eines Metalls entsprechen verschiedene Haloidsalze (Chlorverbindungen), niedere und höhere, Chlorüre und Chloride. Eine solche Verbindung ist einer gewissen Oxydationsstufe proportional zusammengesetzt, wenn sie eben so viele Atome oder Aequivalente Chlor etc. enthält, als die letztere Sauerstoff (Eisenoxydul, $\dot{\mathrm{Fe}}$, und Eisenchlorür, $\mathrm{Fe\,Cl}$; Eisenoxyd, $\ddot{\mathrm{Fe}}$, und Eisenchlorid, $\mathrm{Fe\,Cl^3}$ u. s. w.)

Die Metallsalze sind theils in Wasser löslich, wie die salpetersauren, die meisten schwefelsauren, die meisten Chlormetalle; theils darin unauflöslich, wie z. B. die kohlensauren, phosphorsauren, arseniksauren u. s. w.

In der Hitze werden manche nicht zersetzt (viele Phosphate und Arseniate, schwefelsaures Bleioxyd, Chlorsilber); andere verlieren ihre Säure, indem reine Oxyde zurückbleiben, wobei jene entweder unzersetzt entweicht, wie die Kohlensäure, oder zerlegt wird, wie Salpetersäure, Schwefelsäure; wenige hinterlassen regulinisches Metall (schwefelsaures Silberoxyd, Goldchlorid); manche sind flüchtig (viele Chloride).

Die Metallsalze werden zu Metallen reducirt gewöhnlich dadurch, dass man in der Hitze die Säure austreibt, und die zurückbleibende Basis mittelst Kohle reducirt (schwefelsaures Kupferoxyd, kohlensaures Zink- oder Bleioxyd); oder indem man sie mit Wasser und einem andern Metall behandelt, welches das erste abscheidet (Darstellung des Cementkupfers; Reduktion des Chlorsilbers bei der Amalgamation).

Schwefelmetalle.

Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen sind für den Metallurgen nicht minder wichtig als die Oxyde, da eine Menge Erze und Hüttenprodukte aus ihnen bestehen. Gleich den Oxyden zeigen sie die verschiedensten Farben, aber Schmelzbarkeit ist eine unter ihnen viel häufiger vorkommende Eigenschaft. Werden sie beim Ausschluss der Luft erhitzt, so bleiben die meisten unverändert; nur höhere Schwefelungsstufen verlieren dabei eine gewisse Menge Schwefel (Schwefelkies). Manche sind flüchtig (Schwefelquecksilber, Schwefelarsenik.

Ein Metall kann sich, gleichwie mit dem Sauerstoff, so

auch mit dem Schwefel in mehr als einem Verhältniss verbinden, d. h. verschiedene Schwefelungsstufen haben, gleichfalls dem Gesetz der multiplen Proportionen gemäss. Obwohl nun im Allgemeinen einer Oxydationsstufe eine Schwefelungsstufe entspricht, oder ihr proportional ist (d. h. eben so viele Atome Schwefel als jene Sauerstoffatome enthält), so ist dies doch keine durchgreifende Regel. Denn es giebt Metalle, welche weniger Schwefelungs- als Oxydationsstufen haben*), wie z. B. Mangan, Blei, Chrom, und wieder andere, wo das Entgegengesetzte stattfindet, wie beim Eisen, Arsenik etc.

Die Bildung der Schwefelmetalle erfolgt auf mehrfache Weise:

a. auf trocknem Wege:

1. direkt durch Erhitzen des Metalls mit Schwefel oder in Schwefeldampf. Die Verbindung erfolgt oft unter lebhafter Feuererscheinung. Nur wenige Metalle, wie Zink, Gold etc. lassen sich auf diese Weise nicht in Schwefelmetalle verwandeln.

2. durch Erhitzen von Metalloxyden mit Schwefel. Hierbei bildet sich schweflige Säure, welche entweicht. In seltneren Fällen bildet sich dabei eine Verbindung von Schwefelmetall und Oxyd (ein Oxysulfuret), wie z. B. beim Mangan. Beim Erhitzen der Alkalien und Erden mit Schwefel bildet sich indessen niemals schweflige Säure, sondern entweder unterschweflige oder Schwefelsäure, welche sich mit einer gewissen Menge Alkali oder Erde verbinden. Das Gemisch dieser Salze mit dem entstandenen Schwefelmetall heisst eine Schwefelleber.

Sehr kräftig wirkt zur Schwefelung der Metalle ein Gemenge von Schwefel und reinem oder kohlensaurem Alkali, welches man mit dem Metalloxyd erhitzt.

3. durch Glühen von schwefelsauren Metallsalzen mit Kohle. Dieser Prozess findet beim Rösten von Erzen und Hüttenprodukten statt, und wird daher bei der Theorie des Röstprozesses weiter zu verfolgen sein. Die Kohle entzieht der Basis gleichwie der Säure den Sauerstoff, es entweicht Kohlenoxyd oder Kohlensäure, und ein Schwefelmetall bleibt zurück. (S. jedoch weiterhin die Theorie des Röstprozesses).

4. durch Glühen schwefelsaurer Metallsalze in

*) Wenigstens so weit die bisherige Erfahrung reicht.

Wasserstoffgas, wo der Wasserstoff gerade so wie vorher die Kohle wirkt.

5. durch Erhitzen eines Metalls in Schwefelwasserstoffgas, wobei Wasserstoff frei wird.

6. durch Erhitzen eines Metalloxyds in Schwefelwasserstoffgas, wobei Wasser sich bildet, zuweilen auch unter Bildung einer höheren Schwefelungsstufe gleichzeitig Wasserstoff frei wird.

7. durch Erhitzen eines Metalloxyds in Schwefelkohlenstoffdampf, wobei Kohlenoxydgas oder Kohlensäure entweichen.

b. auf nassem Wege:

1. durch Fällung der Auflösung eines Metallsalzes durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelalkalien, im letzten Fall, wenn das betreffende Schwefelmetall in verdünnten Säuren auflöslich ist.

2. durch Einwirkung organischer Körper auf die Auflösungen schwefelsaurer Metallsalze. (Sekundäre Bildungen von Schwefelkies im Mineralreiche, namentlich in jüngeren Formationen, von Zinkblende in Muschelschalen, von Schwefeleisen in Grubenbauen u. s. w.)

Die auf nassem Wege entstandenen Schwefelmetalle zeigen oft andere Farben und sonstige Verschiedenheiten im Vergleich zu denselben auf trocknem Wege entstandenen Verbindungen. (Antimon, Mangan), was eine Folge von chemisch gebundenem Wasser oder von Amorphie ist.

Gleichwie die Oxyde sind die Schwefelmetalle theils elektropositive (Sulfurete, Sulfobasen), theils elektronegative (Sulfide, Sulfosäuren). Schwefelmetalle beider Abtheilungen treten mit einander in Verbindung zu Schwefelsalzen. Aber der elektrochemische Charakter vieler Schwefelmetalle ist gerade ebenso veränderlich, wie der vieler Oxyde, und es gilt hier das bei diesen Angeführte. Nur dient als Regel, dass einem basischen Oxyde auch ein elektropositives Schwefelmetall entspricht, und umgekehrt. Deshalb sind die Schwefelverbindungen der elektropositiven Metalle gleichfalls Basen, die der elektronegativen aber Säuren.

Unter den wichtigsten Erzen finden sich Beispiele von Schwefelsalzen, in denen gewöhnlich Schwefelantimon oder Schwe-

felarsenik die Säure sind. (Rothgültigerz, Sprödglaserz, Polybasit, Bournonit, die Fahlerze.) Aber auch Verbindungen, wie Kupferkies und Buntkupfererz, müssen als Schwefelsalze angesehen werden, da $\overset{\prime}{Cu}$ ihre Basis, $\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$ aber, gleich dem Eisenoxyd, solchen stärkeren Basen gegenüber, eine Säure ist.

Die Zusammensetzung der Schwefelsalze folgt denselben Gesetzen, wie die der Sauerstoffsalze. Der Schwefelgehalt der Säure und Basis steht in einem einfachen Verhältniss.

Die eigentlichen Schwefelmetalle sind in Wasser unlöslich, von Säuren werden sie dagegen zersetzt, und zuweilen selbst vollständig aufgelöst.

Die Schwefelmetalle werden reducirt, d. h. das Metall wird aus ihnen abgeschieden auf folgende Weise:

1. durch blosses Erhitzen an und für sich. Nur die Verbindungen von Gold und Platin zersetzen sich hierdurch, indem der Schwefel sich verflüchtigt. Höhere Schwefelungsstufen von Eisen, Zinn, Kupfer verlieren dabei nur einen Theil Schwefel.

2. durch Erhitzen in Wasserstoffgas. Es bildet sich Schwefelwasserstoffgas, welches fortgeht. Diese Methode findet aber nur auf gewisse Schwefelmetalle Anwendung, und gerade nicht immer auf solche, deren entsprechende Oxyde durch dasselbe Gas reducirt werden. Zersetzt werden die Schwefelverbindungen von Silber, Wismuth, Zinn, Antimon.

3. durch ein anderes Metall, welches zum Schwefel grössere Verwandschaft hat. So werden Schwefelquecksilber, Schwefelblei, Schwefelantimon beim Erhitzen mit Eisen zersetzt, indem sich Schwefeleisen bildet. Hierauf beruht die Gewinnung des Quecksilbers aus Zinnober, die des Bleis aus Bleiglanz mittelst der sogenannten Niederschlagsarbeit, und die des metallischen Antimons (Regulus antimonii). In der Regel ist die Zersetzung nicht vollständig, und es bildet sich eine Verbindung des neu entstandenen Schwefelmetalls mit dem nicht zersetzten (Bleistein bei der Bleiarbeit).

Vgl. Fournet über die Schwefelmetalle, Ann. des Mines IV. Sér. T. II. p. 3; übers. im Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 2. S. 129.

4. durch Oxydation an der Luft und Reduktion des entstandenen Oxyds. Dieser Weg ist für die metallurgische Behandlung der Schwefelmetalle (Erze, Steine) der wich-

tigste. Die Verbindung wird an freier Luft oder im Flammofen erhitzt, geröstet, wodurch sie zuerst in ein schwefelsaures Metallsalz sich verwandelt, welches später durch stärkere Hitze seine Säure verliert, und zu blossem Oxyd wird, das nun durch Kohle reducirt werden kann. Das Ausführlichere über diesen wichtigen metallurgischen Prozess lehrt der spätere Abschnitt vom Rösten.

Manche natürliche Schwefelmetalle (Kiese) erfahren eine Oxydation, die aber gewöhnlich nur bis zur Bildung schwefelsaurer Salze fortschreitet, schon bei blossem längerem Liegen an offener Luft.

5. durch Glühen mit Alkalien oder alkalischen Erden. Hierbei bildet sich ein schwefelsaures Alkali- oder Erdsalz neben einem alkalischen oder erdigen Schwefelmetall, wodurch eine gewisse Menge des eigentlichen Metalls abgeschieden wird. Wird die Masse sodann geröstet (für sich oder mit Kohle), so kann man zuweilen die ganze Menge des Metalls abscheiden.

Auch Salpeter ist ein kräftiges Oxydationsmittel für Schwefelmetalle, nur zu kostbar für gewöhnliche Fälle. (Gewinnung des chromsauren Kali's aus Chromeisenstein.)

6. durch Glühen mit Metalloxyden. Wenn ein Schwefelmetall mit einem Metalloxyd geglüht wird, so entwickelt sich schweflige Säure, und es kann in gewissen Fällen der ganze Metallgehalt reducirt werden. So z. B. geben 1 At. Bleiglanz und 2 At. Bleiglätte sämmtliches Blei; 1 At. Kupfersulfuret und 2 At. Kupferoxydul oder Oxyd sämmtliches Kupfer, worauf die Abscheidung des Bleis beim Verschmelzen von Bleiglanz in Flammöfen, so wie die des Schwarzkupfers aus geröstetem Kupferstein wenigstens zum Theil beruht. Bei anderen Gewichtsverhältnissen kann ein niederes Oxyd statt des Metalls erhalten werden (1 At. Kupfersulfuret und 6 At. Oxyd geben 4 At. Oxydul).

Berthier hat besonders die Wirkung des Bleioxyds (der Bleiglätte) auf Schwefelmetalle näher untersucht.

Eisensulfuret (Fe) giebt mit 30 Th. (10—12 At.) Bleiglätte metallisches Blei, und ein Gemenge von Eisenoxydoxydul mit überschüssigem Bleioxyd, während der Schwefel als schweflige Säure vollständig entweicht. Bei weniger Bleiglätte

bleibt Schwefeleisen unzersetzt. Schwefelkies würde zu dieser Zersetzung 50 Th. Glätte erfordern.

Kupfersulfuret giebt mit 25 Th. (18 At.) Bleiglätte metallisches Blei, Kupferoxydul und schweflige Säure. Die Theorie würde nur 3 At. Bleioxyd, d. h. etwa die 4,fache Menge verlangen.

Schwefelzink giebt mit 25 Th. Bleiglätte Zinkoxyd.

Auch die schwefelsauren Metallsalze wirken in der Hitze zerlegend auf die Schwefelmetalle. Schwefelkupfer, mit schwefelsaurem Kupferoxyd geglüht, liefert je nach ihrer relativen Menge und der Temperatur metallisches Kupfer, Oxydul, Oxyd, basisch schwefelsaures Salz.

7. durch Wasserdämpfe. Man hat sehr häufig die Ansicht aufgestellt, dass Schwefelmetalle durch Glühen in einer Umgebung von Wasserdampf sich leicht entschwefeln, wodurch man entweder Metalloxyde oder regulinische Metalle erhalten müsste, je nachdem die Metalle in der Glühhitze das Wasser zersetzen oder nicht. Wenn nun auch die neueren Versuche von Regnault gezeigt haben, dass für die Entschwefelung der Metalle der atmosphärische Sauerstoff viel wirksamer ist, so ist es dennoch für metallurgische Zwecke wichtig, den Einfluss der Wasserdämpfe auf glühende Schwefelmetalle zu kennen. Es ist dabei vorausgesetzt, dass nicht gleichzeitig atmosphärische Luft ihre von der des Wasserdampfs ganz unabhängige oxydirende Wirkung ausübe, und dass die Temperatur nicht bis zum Schmelzen der Schwefelmetalle steige, wodurch die Zersetzung sehr verzögert ist.

Die alkalischen und alkalisch-erdigen Schwefelmetalle zersetzen das Wasser, und verwandeln sich in schwefelsaure Salze, während Wasserstoff frei wird.

Die Schwefelverbindungen der unedlen Metalle zersetzen das Wasser gleichfalls. Schwefelkupfer giebt in mässiger Rothglühhitze etwas Schwefelwasserstoffgas und ein wenig metallisches Kupfer, wird aber jedenfalls nur unbedeutend zersetzt; in starker Weissglühhitze entwickelt sich zugleich Wasserstoffgas, und es bleibt metallisches Kupfer. Schwefeleisen zersetzt sich schon in der Rothglühhitze unter Entwicklung jener beiden Gase, jedoch sehr langsam, indem sich Eisenoxydoxydul bildet. Schwefelzink bedarf einer sehr

hohen Temperatur, um fast gänzlich entschwefelt zu werden. Es bleibt Zinkoxyd. Schwefelblei (Bleiglanz) wird in der Rothglühhitze nur wenig zersetzt; es bildet sich etwas Bleioxyd, welches, indem es auf Schwefelblei wirkt, die Bildung einer kleinen Menge Metall zur Folge hat. Dabei verflüchtigt sich ein Theil Schwefelblei, obwohl die Masse nicht schmilzt. Schwefelquecksilber (Zinnober) verflüchtigt sich zum Theil unzersetzt, zum Theil wird es zu Metall reducirt. Schwefelantimon verhält sich ähnlich, nur bildet sich kein Metall, sondern ein gelbes flüchtiges Oxysulfuret, $\ddot{Sb} + \overset{'''}{Sb}^4$.

Von den Verbindungen der edlen Metalle kommt hier allein das Schwefelsilber in Betracht. Es verwandelt sich theilweise in metallisches Silber. G. Bischof erhielt letzteres hierbei in denselben baum- moos- und drathartigen Gestalten, wie sie das gediegene Silber zeigt, was in geologischer Beziehung von grossem Interesse ist.

Vgl. Regnault im Journ. f. prakt. Chem. Bd. 10. S. 129. G. Bischof in Poggend. Ann. Bd. 60. S. 285.

Kohle kann zur Zersetzung von Schwefelmetallen nicht benutzt werden, weil sie zum Schwefel eine geringere Affinität hat. Nur wenige Schwefelmetalle bilden beim Glühen mit Kohle Schwefelkohlenstoff.

Phosphormetalle.

Nur insofern, als gewisse phosphorsaure Metallsalze zuweilen einen Gemengtheil der Erze (von Eisen, Kupfer, Blei) bilden, und bei Schmelzprozessen zur Bildung von Phosphormetallen Anlass geben, kommen diese letzteren hier in Betracht.

Der Phosphor hat zu den Metallen eine viel geringere Affinität als der Schwefel. Phosphormetalle entstehen theils direkt, wenn Phosphor mit glühenden Metallen in Berührung kommt, theils beim Erhitzen von phosphorsauren Metallsalzen mit Kohle oder in Wasserstoffgas, theils endlich auf nassem Wege durch Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas auf Lösungen von Metallsalzen. Doch gilt keine dieser Methoden für sämmtliche Metalle.

Die Phosphormetalle sind im Allgemeinen spröde, oft schmelzbar, und verwandeln sich beim Glühen an der Luft (zuweilen

unter Verlust eines Theils Phosphor) in basische phosphorsaure Salze.

Nur beim Eisen ist eine derartige Verbindung von grösserer Wichtigkeit.

Kohlenmetalle (Carburete).

Es ist schon angeführt worden, dass manche Metalle, wenn sie durch Reduktion ihrer Oxyde mittelst eines Ueberschusses von Kohle dargestellt werden, eine gewisse Menge Kohle aufnehmen. Aber nur das Eisen bildet mit der Kohle charakteristische Verbindungen, welche bei diesem Metall genauer zu beschreiben sind. Von den übrigen Metallen ist es nur noch das Kupfer, dessen Eigenschaften durch einen geringen Kohlengehalt modificirt werden.

Verbindungen der Metalle unter sich (Legirungen).

Die Metalle verbinden sich unter einander gleichfalls nach bestimmten Proportionen, allein es ist oft schwer, diese Verbindungen rein zu erhalten. Denn wenn man zwei Metalle zusammenschmilzt, so dient der Ueberschuss des einen oder anderen Metalls der Verbindung in der Hitze als Lösungsmittel, und beim Erstarren werden beide fest, bleiben also innig mit einander gemengt. Von dieser Art sind die meisten gewöhnlichen Metalllegirungen.

Dass beim Zusammenschmelzen zweier Metalle eine chemische Verbindung entsteht, ergiebt sich aus folgenden Umständen: Es findet dabei häufig eine heftige Wärmeentwicklung statt (Platin und Zinn, Kupfer und Zink). Ferner ist die Dichtigkeit der Legirungen grösser oder geringer als sie sein würde, wenn sie Gemenge wären. Beim Erkalten sinkt die Temperatur nicht gleichförmig, sondern bleibt oft längere Zeit bei einem Punkte stehen, welcher der Erstarrungspunkt der aufgelösten Verbindung ist. Schmilzt man z. B. Zinn und Blei in einem beliebigen Verhältniss zusammen, so bildet sich doch stets dieselbe Verbindung, $Pb\,Sn^3$, welche bei 187° C. erstarrt.

Rudberg in Poggend. Ann. Bd. 18. S. 240. Svanberg ebendaselbst Bd. 26. S. 280.

Allein zuweilen scheidet sich die entstandene Verbindung vermöge ihrer Krystallisationsfähigkeit in deutlichen Krystallen

aus. (Legirung von Silber und Blei aus geschmolzenem Werkblei; krystallisirtes Messing, aus je einem Atom Kupfer und Zink bestehend; krystallinische Ausscheidungen einer Verbindung von Kupfer und Zinn beim Geschützguss u. s. w.).

Die Metalllegirungen sind gewöhnlich leichtflüssiger als ihre Bestandtheile, wenigstens mehr als einer derselben. (Anwendung zum Löthen. Leichtflüssiges oder Rosesches Metall.)

Die Legirungen der Metalle mit Quecksilber heissen Amalgame. Unter ihnen trifft man krystallisirte Verbindungen leichter an, da das Quecksilber als flüssiges Auflösungsmittel deren Absonderung gestattet. (Natürliches Silberamalgam.)

Einem allgemeinen Gesetze zufolge gehen vorzugsweise Metalle von sehr verschiedenem elektrochemischem Charakter wohl charakterisirte Verbindungen ein, und es sind besonders Arsenik und Antimon, welche als sehr elektronegative Metalle sich mit elektropositiven verbinden. Unter den Mineralien kommen viele derselben vor (Arseniete von Silber, Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt; Antimonnickel, Antimonsilber u. s. w.). Die Arsenikverbindungen sind insbesondere für den Metallurgen von grosser Wichtigkeit, nicht nur wegen jenes Vorkommens unter den Erzen, sondern auch deshalb, weil sie sich bei gewissen Hüttenprocessen als besondere Zwischenprodukte bilden, die den Namen Speise führen (Blei-Kobaltspeise). Sie sind stets ausgezeichnet krystallinisch, sehr spröde, oft leicht schmelzbar, und überhaupt den Phosphormetallen ähnlich. Nickel, Kobalt und Eisen scheinen die grösste Verwandschaft zum Arsenik zu haben, und wenn eine Beschickung diese Metalle neben Arsenik enthält, so erfolgt stets die Bildung von Speise, die in Folge ihres spec. Gewichts sich über dem regulinischen Metall und unter den Schwefelmetallen ansammelt.

Beim Glühen verlieren nur diejenigen Arsenikmetalle einen Theil Arsenik, welche niedrigere Arseniete bilden können (Arseniknickel); beim Erhitzen an der Luft (Rösten) bleibt entweder reines Metall oder Oxyd, oder ein basisch arseniksaures Salz, während stets arsenige Säure sich verflüchtigt. Oft hält es sehr schwer, die letzten Antheile Arsenik durch ein oxydirendes Erhitzen (Rösten, Verblasen) aus dem Metall zu entfernen.

Das Antimon verhält sich ganz ähnlich dem Arsenik, und

begleitet letzteres auch häufig in seinen natürlichen und künstlichen Verbindungen.

Allgemeine Uebersicht und Theorie der grösseren metallurgischen Prozesse.

Die Natur der metallurgischen Prozesse wird bestimmt sowohl durch die Natur des auszubringenden Metalls als auch durch die seiner Erze.

Chemische Natur der Erze. Die Metalle finden sich in der Natur unter sehr verschiedenen Verhältnissen, niemals rein, sondern stets mit anderen Stoffen chemisch verbunden oder mit solchen mechanisch gemengt. Zieht man zunächst die chemische Natur in Betracht, so sind die Erze:

1. regulinische (gediegene) Metalle, d. h. ausser chemischer Verbindung mit einem anderen Körper. Nur das Gold wird ausschliesslich in dieser Form gewonnen, aber auch beim Silber, Kupfer, Wismuth machen die gediegenen Metalle einen Theil der Erze aus. Im Allgemeinen aber ist dieser Zustand für die unedlen Metalle selten.

2. Oxyde. Dies ist die allergewöhnlichste Form, in der die Metalle vorkommen, und für die Eisenerze die fast ausschliessliche.

3. Schwefelmetalle. Für Kupfer, Blei, Antimon, zum Theil auch für Silber und Zink die gewöhnliche Form (Kiese, Glanze, Blenden).

4. Arsenikmetalle bilden nur untergeordnet einen Theil der Erze.

5. Metallsalze. Am häufigsten sind die kohlensauren (Carbonate), die Spathe, die besonders unter den Eisen-, Zink-, Blei- und Kupfererzen vorkommen. Da sie in der Hitze ihre Säure verlieren, so fällt ihre metallurgische Behandlung mit der der Erze der zweiten Klasse zusammen. Alle anderen Metallsalze, wie schwefel-, phosphor-, arsenik-, kieselsaure, machen nur einen sehr kleinen Bruchtheil der Erze aus.

Die Natur liefert aber alle diese metallischen Verbindungen nicht im reinen Zustande, wenigstens nicht in der Quantität, wie sie die Darstellung der Metalle im Grossen verlangt. Bei weitem der grösste Theil der eigentlichen Erze findet sich auf

Gängen und Lagern, wo oft Erze mehrerer Metalle so neben einander vorkommen, dass an eine mechanische Sonderung nicht zu denken ist. (Kupferkies, Bleiglanz, Blende). Hierzu kommt, dass manche Erze mehrere Metalle enthalten (Kupfer und Blei im Bournonit; Blei und Silber im Bleiglanz; Kupfer und Silber in Fahlerzen etc.). Hieraus ergiebt sich, dass die Erze sehr häufig Schmelzprodukte liefern, welche zur Trennung der darin enthaltenen Metalle besonderen Operationen unterworfen werden müssen.

Von noch allgemeinerem Gewicht ist der Umstand, dass fast jedes Erz mit metallfreien Mineralien gemengt ist, welche theils die Gang- und Lagermassen, theils das umgebende Gestein bilden, und die, selbst wenn seiner Verhüttung eine Handscheidung oder eine Aufbereitung vorhergeht, doch niemals ganz entfernt werden können. Diese Beimengungen sind im Gegentheil oft für die Schmelzprozesse, welche die Darstellung des Metalls oder gewisser Verbindungen desselben zum Zweck haben, sehr nützlich, wie dies in dem späteren Abschnitt, welcher den Schmelzprozess behandelt, gezeigt werden wird.

Unter den nichtmetallischen Fossilien, welche die Erze begleiten, kann man im Allgemeinen, besonders mit Rücksicht auf die Wirkung, die ihre Gegenwart bei den metallurgischen Operationen hat, zwei Klassen unterscheiden, nämlich: 1. Erdige Verbindungen, deren Hauptbestandtheil insbesondere Kalkerde ist. Hierher gehören kohlensaurer Kalk (Kalkspath, Kalkstein), die Carbonate der kohlensauren Kalk- und Talkerde (Bitterspath, Dolomit), so wie ferner Flussspath, Schwerspath u. s. w. 2. Kieselsäure-Verbindungen, also nicht blos die Kieselsäure an sich (Quarz, Sand), sondern auch die grosse Klasse der Silikate, von denen Feldspath, Glimmer, Augit, Hornblende, Granat, Talk die wichtigsten sind.

Die chemisch-metallurgische Behandlung der Erze, so weit sie von ihrer chemischen Natur abhängt, ist im Allgemeinen folgende:

Gediegene Metalle werden durch einfaches Ausschmelzen (Wismuth), durch Quecksilber (Amalgamation der Golderze) oder durch mechanische Prozesse (Verwaschen des Goldsandes) zu Gute gemacht.

Metalloxyde werden in der Glühhitze durch Kohle re-

dupirt. Dass und weshalb dies im Grossen nicht an und für sich, sondern bei Gegenwart von gewissen Zusätzen, Zuschlägen, geschieht, wird in dem Abschnitt vom Schmelzprozess gezeigt werden.

Schwefelmetalle werden stets in Oxyde verwandelt, indem sie bei Luftzutritt erhitzt (geröstet) werden, wobei der atmosphärische Sauerstoff an die Stelle des Schwefels tritt. Die entstandenen Oxyde werden sodann durch Kohle reducirt.

Es ergiebt sich hieraus, dass vorzüglich zwei chemische Prozesse die Grundlage der hüttenmännischen Arbeiten ausmachen, der Röstprozess und der Schmelzprozess, deren Wesen geradezu entgegengesetzt ist, indem jener eine Oxydation, dieser eine Reduktion bezweckt. Man kann daher mit Recht sagen, dass die Hüttenprozesse überhaupt Oxydations- oder Reduktionsprozesse seien, was von wesentlichem Einfluss auf die Construktion der Oefen etc. ist.

Der Röstprozess.

Unter Rösten versteht man ganz im Allgemeinen ein jedes Erhitzen von Erzen oder Hüttenprodukten, beim ungehinderten Zutritt der Luft, welches dieselben für einen folgenden Prozess vorbereitet. Hiernach hat man zu unterscheiden:

a. das Brennen. Wenn man Erze beim Zutritt der Luft erhitzt, um flüchtige Stoffe wie Wasser, Kohlensäure, Bitumen zu entfernen, damit dieselben beim späteren Verschmelzen nicht eine Volumänderung der Masse bewirken, und einen Theil der Wärme absorbiren; oder wenn das Erhitzen blos geschieht, um sehr feste Erze mürber zu machen, so brennt man sie, was theils in Schachtöfen (Brennen von Eisensteinen, Galmei), theils in offenen Haufen (Brennen von Kupferschiefern) geschieht. Erfolgt in manchen Fällen hierbei durch den Sauerstoff der Luft eine Oxydation (beim Spatheisenstein etc.), so ist dies doch nie der Zweck des Brennens, der, gleichwie bei den analogen Operationen des Kalk- und Gipsbrennens, entweder die einfache Abscheidung von zusammengesetzten flüchtigen Bestandtheilen oder eine Verminderung des festen Zusammenhanges der Masse zum Zweck hat.

b. Das eigentliche Rösten. Im engeren Sinne heisst Rösten: durch Erhitzen bei Luftzutritt flüchtige Elemente, wie

Schwefel, Arsenik, Antimon, ausziehen und durch Sauerstoff ersetzen, also z. B. Schwefelmetalle (welche die bei weitem wichtigsten sind) in Oxyde umwandeln, damit diese in dem nachfolgenden Schmelzprozesse durch Kohle reducirt werden können.

Es ist daher vor Allem nöthig, das Verhalten der bei hüttenmännischen Arbeiten vorkommenden Schwefelmetalle in dieser Beziehung zu kennen, da sich die einzelnen verschieden verhalten.

Im Allgemeinen besteht die erste Veränderung, welche ein Schwefelmetall beim Rösten erleidet, darin, dass schweflige Säure entwickelt, und ein schwefelsaures Salz gebildet wird. Die Entwicklung von schwefliger Säure beweist, dass, wenigstens aus Schwefelmetallen von der Form RS, kein neutrales schwefelsaures Salz entstehen kann, sondern entweder ein basisches, oder ein Gemenge von neutralem Salz und Oxyd. Finden sich unter den zu röstenden Verbindungen höhere Schwefelungsstufen (z. B. Schwefelkies), so entweicht auch ein Theil Schwefel dampfförmig.

Die Bildung schwefelsaurer Salze kann aber nicht in dem Zweck des Röstens liegen, weil dieselben beim darauf folgenden Verschmelzen durch die Kohle wieder zu Schwefelmetallen reducirt werden. Freilich erfolgt das Rösten in vielen Fällen nicht so vollständig, dass diese schwefelsauren Salze wieder vollkommen zersetzt würden, und daher kommt es, dass z. B. geröstete Erze oder Steine beim Verschmelzen stets wieder eine gewisse Menge Schwefelmetall liefern.

Im Verlaufe des Röstens werden nun die entstandenen Sulfate durch eine höhere Temperatur wieder zersetzt, so dass die Schwefelsäure entweicht, die Basis oder das Metalloxyd aber zurückbleibt. Die Schwefelsäure entweicht aber nur dann unzersetzt, wenn die Basis zu den schwächeren gehört (Eisenoxyd), sonst aber zerlegt sie sich in schweflige Säure und Sauerstoff, welche beide entweichen (Kupferoxyd, Silberoxyd etc.).

Findet sich nun neben dem so entstandenen Metalloxyd noch eine gewisse Menge Schwefelmetall unzersetzt, so tritt eine gegenseitige Zersetzung beider ein, welche gleichfalls die Bildung von schwefliger Säure, aber zugleich die von reducirtem

Metall zurückgehen (Schwefelkupferarbeit, Bleiarbeit in Flammöfen) *).

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass bei jeder Röstung zwei Perioden zu unterscheiden sind: die erste, in welcher die Oxydation der Schwefelmetalle und die Bildung schwefelsaurer Salze stattfindet; und die zweite, in welcher die letzteren wieder zerlegt werden, reines Oxyd, oder selbst regulinisches Metall entstehen.

Das Verhalten der einzelnen Schwefelmetalle beim Rösten wird später bei den verschiedenen Metallen angeführt werden.

1. Das Rösten in Haufen.

Es erfolgt entweder im Freien, oder unter bedeckten, von den Seiten aber offenen Schuppen, oder in eigenen Röststätten, sogenannten Stadeln, welche auf drei Seiten von niedrigen Mauern umgeben sind. In allen Fällen kommt das zu röstende Material auf eine Unterlage von Brennstoff (Röstbette) zu liegen, wozu Holz, Holzkohlen oder Steinkohlen dienen. Auf diese stürzt man die zu röstende Substanz, entzündet jene, und überlässt das Ganze längere Zeit sich selbst, bis die Masse nach vollendeter Verbrennung sich wieder abgekühlt hat. Die durch die Oxydation entwickelte Wärme ersetzt hierbei einen Theil Brennmaterial.

Diese Art des Röstens ist an und für sich die unvollkommenste. Eine Leitung und Regulirung des Feuers ist kaum möglich; starker Luftzug richtet dasselbe oft vorzugsweise nach einer Seite. Da das Röstgut nicht als Pulver angewandt werden kann, sondern in Gestalt grösserer oder kleinerer Stücke, so werden einerseits die dem Rostbette zunächstliegenden Parthien stärker erhitzt, als die oberen, die im Innern des Haufens stärker als die an der Oberfläche; ferner wird das Aeussere eines jeden einzelnen Stückes vollkommener oxydirt werden als der Kern, welcher oft ganz unverändert bleibt. Da, wo die Hitze zu stark ist, kann Schmelzung eintreten, welche das Rösten sehr verzögert. Aus diesem Grunde muss in der Regel der Rost gewendet, d. h. auf ein neues Rostbette aufgestürzt und nochmals geröstet werden, wobei man Sorge trägt, die beim ersten Rösten am wenigsten veränderten

*) Vgl. S. 17.

Partbien um nach unten und in die Mitte zu bringen. Dieses Wenden des Rostes wird selbst noch öfter wiederholt (der Rost erhält 2, 3, 4 Feuer).

Trotz aller Mängel ist aber diese Röstmethode dennoch durch keine andere zu ersetzen; denn sie ist höchst einfach, billig und für Erze und Hüttenprodukte, die wegen des Verschmelzens in Schachtöfen nicht gut in Pulverform (als Schlich) angewandt werden können, selbst unentbehrlich.

2. Das Rösten in Flammöfen.

Ein Flammofen besteht aus einem Heerde, einem seitlichen Feuerraum (Rost, Aschenfall), einer beide trennenden niedrigen Mauer (Feuerbrücke), und einem Heerd und Feuerraum überspannenden Gewölbe, wozu meistentheils noch zur Ableitung der heissen Gase und zur Hervorbringung des erforderlichen Luftzugs Fuchs und Esse kommen. Die zum Rösten dienenden Flammöfen haben oft zwei übereinander liegende Heerde, von denen der obere zum Roh-, der untere zum Gaarrösten dient.

Der Flammofen gehört zu den wichtigsten Apparaten des Metallurgen, da er eine mehrseitige Benutzung, sowohl Oxydation als Reduktion gestattet.

Das Wesentliche aller Flammöfen liegt darin, dass in ihnen das auf dem Heerd befindliche Material mit dem Brennstoff nicht in unmittelbare Berührung kommt, sondern nur durch die Flamme, d. h. durch die bei der Verbrennung von jenem erzeugten glühenden Gase erhitzt wird.

Die zu röstende Substanz muss sich im pulverigen Zustande (als Schlich oder Granalien) befinden. Sie wird auf dem Heerde gleichförmig ausgebreitet, und unter fleissigem Wenden erhitzt, wobei das Feuer durch Schieber in der Fuchsöffnung oder auf andere Art regulirt wird. Grosse Sorgfalt ist darauf zu verwenden, dass die Masse nirgends sintert oder gar schmilzt, was sowohl das Rösten verhindert, als auch eine Verschlackung von Metall zur Folge haben kann. Die schon erwähnten zwei Perioden des Röstens treten hier am deutlichsten hervor, und man bezeichnet die erste als Rohrösten (Vorrösten, Abschwefeln); die zweite, welche stärkeres Feuer verlangt, als Gaarrösten (Gutrösten). Das Rösten erfolgt daher im Flammofen in einer einzigen Operation, und wird

als vollendet angesehen, wenn die Entwicklung von schwefliger Säure aufhört, obwohl eigentlich nur in gewissen Fällen (z. B. zum Zweck der Amalgamation) eine vollständige Entfernung des Schwefels bezweckt wird.

Die grossen Vortheile des Flammofens liegen in der Gleichförmigkeit und Vollständigkeit des Prozesses, und der Kürze der Zeit, innerhalb deren die Röstung geschieht, wogegen die Kostspieligkeit der Anlage, grösserer Brennstoffverbrauch und Beaufsichtigung durch ein eigenes Arbeiterpersonal jene Vortheile oft überwiegen.

Der Flammofen, welcher zum Rösten von Arsenikerzen dient, hat eine andere Einrichtung. Es ist ein sogenannter Muffelofen, d. h. ein Flammofen, der einen muffelartigen Raum umschliesst, in welchem die Erze liegen, so dass die Flamme jenen von aussen erhitzt, und die Dämpfe der arsenigen Säure getrennt von den Ofengasen in besondere Condensationskammern gelangen.

Der Schmelzprozess.

Dem früher Gesagten (S. 23) zufolge, bezweckt der Schmelzprozess im Gegensatz zum Röstprozess eine Reduktion. Indessen darf dies nicht unbedingt für jede Art von Schmelzung behauptet werden, obwohl in allen Fällen diejenige Operation, wodurch das regulinische Metall erhalten wird, eine reducirende Schmelzung ist. Denn wenn z. B. bei der Roharbeit kiesige Kupfererze verschmolzen werden, und das Produkt, der Rohstein, eine Verbindung von Schwefelmetallen ist, die man als ein Zwischenprodukt betrachten muss, aus welchem erst später das Metall gewonnen wird, so ist der Zweck eines solchen Schmelzprozesses vorzüglich auf die Aussonderung oder Bildung von Schwefelmetall gerichtet. Oder wenn schon reducirte Metalle einer Schmelzung unterworfen werden (Frischprozess beim Eisen, Abtreiben des Blei's vom Silber; Gaarmachen und Verblasen des Kupfers), so ist der Zweck der Schmelzung sogar eine Oxydation, nämlich der Begleiter des auszubringenden Metalls. Da indessen die grosse Mehrzahl der Schmelzprozesse den Charakter der Reduktion an sich trägt, so wird es hier, wo nur die allgemeinen Verhältnisse

hervorzuheben sind, auch erlaubt sein, die reducirenden Schmelzungen als Grundlage aller anderen anzusehen.

Der Schmelzprozess erfolgt theils in Schacht- theils in Flammöfen. In jenen kommt das Schmelzgut mit dem Brennmaterial in direkte Berührung, in diesen wird es nur von den bei der Verbrennung entstehenden glühenden Gasen (der Flamme) getroffen.

Wenn aus einem Metalloxyd durch eine reducirende Schmelzung bei Gegenwart von Kohle regulinisches Metall dargestellt werden soll, so kann dies im Grossen fast nie ohne Zusatz gewisser Stoffe geschehen, welche man *Zuschläge* nennt. Die *Beschickung*, d. h. das Gemenge von der zu verschmelzenden Substanz mit jenen Zuschlägen, wird der Schmelzung unterworfen.

Auch ist niemals das Metall das einzige Produkt der Schmelzung, sondern es bedingen die Zuschläge die gleichzeitige Bildung eines Nebenprodukts, der *Schlacke*. Ausser Metall und Schlacke erfolgen häufig noch ein oder mehrere Zwischenprodukte (Stein, Speise), welche für sich zu Gute gemacht werden müssen.

Selbst wenn das Erz, was im Grossen niemals der Fall ist, reines Metalloxyd wäre, würde ein Schmelzen desselben mit Kohle unstatthaft sein, weil das reducirte Metall sich durch die Wirkung der Gebläseluft (des Windes) zum grossen Theil wieder oxydiren würde, ehe man im Stande wäre, es aus dem Schmelzraum zu entfernen. Die Schlacke aber, welche specifisch leichter als das Metall ist, bildet eine Decke über demselben, und schützt es auf diese Art vor neuer Oxydation.

Noch wichtiger sind die Zuschläge dadurch, dass sie das Schmelzen überhaupt befördern, d. h. als *Flussmittel* wirken, und in Folge ihrer chemischen Einwirkung die mit dem zu reducirenden Metalloxyde verbundenen oder gemengten Stoffe davon trennen, d. h. als *Scheidungsmittel* dienen. Diese letztere Seite ihrer Wirksamkeit kommt hier ganz besonders in Betracht.

Die Erze enthalten, wie schon erwähnt wurde, die Metalloxyde stets gemengt mit anderen Oxyden, welche, wie z. B. die Erden, basischer, oder wie die Kieselsäure, saurer Natur sind. Würden sich auch diese Oxyde gleichzeitig mit dem

Metalloxyd durch die Kohle reducirt, so würde man statt des Metalls eine Legirung desselben mit Calcium, Aluminium, Kiesel u. s. w. erhalten.

Dies ist aber nicht der Fall; nur das Metalloxyd wird reducirt, während bei derselben Temperatur die Kieselsäure mit den Erden sich zu einem schmelzbaren Silikat verbindet, welches die Schlacke darstellt.

Zuweilen bedarf es keiner besonderen Zuschläge, wenn man nämlich Erze von verschiedener Beschaffenheit mengt (gattirt), deren Nebenbestandtheile die zur Schlackenbildung nöthigen Substanzen enthalten (kalkige und quarzige Eisensteine).

Welche Substanzen bei einem Schmelzprozess als Zuschläge anzuwenden seien, hängt von der chemischen Natur des zu Verschmelzenden ab, und da jede Schlacke im Wesentlichen eine Verbindung von Kieselsäure mit Erden ist, so folgt hieraus, dass z. B. für quarzige Erze basische Zuschläge (Erden, Kalkstein), für Kalk und Thon enthaltende aber kieselsäurehaltige Zuschläge (Quarz oder an Kieselsäure reiche Stoffe) gewählt werden müssen.

Folgende Substanzen sind die gewöhnlichsten Zuschläge überhaupt:

1. Quarz, Sand, quarzreiche Gesteine überhaupt. Sie wirken durch ihren Gehalt an Kieselsäure.

2. Kalkstein, kohlensaure Kalkerde und Dolomit (Bitterkalk), kohlensaure Kalk-Talkerde.

3. Flussspath, Fluorcalcium.

Alle diese Substanzen wirken in entgegengesetztem Sinne, d. h. als basische Zuschläge, indem sie Kieselsäure aufnehmen. Der Flussspath ist zugleich ein ausgezeichnetes Flussmittel.

4. Schlacken. Wenn man Schlacken früherer Arbeiten bei Schmelzprozessen zuschlägt, so kann zwar bisweilen die Gewinnung eines darin befindlichen Rückhalts an Metall bezweckt werden. Gewöhnlich aber dienen sie als Flussmittel, und wirken in Folge ihres Gehalts an Säure oder Basis. Danach bestimmt sich ihre Wahl. Soll Kieselsäure abgeschieden werden, so bedarf man basischer Schlacken, d. h. solcher, die reich an Basen (Erden) sind; enthält dagegen die zu schmelzende Substanz vorherrschend Basen, so schlägt man Schlacken

zu, die auf höherer Sättigungsstufe stehen, d. h. reicher an Kieselsäure sind.

Die Schlacken.

Die Schlacken sind Verbindungen der Kieselsäure mit Erden, insbesondere Kalkerde, Talkerde, Thonerde, oder auch gewissen Metalloxyden, wie Eisenoxydul und Manganoxydul. Seltener und nur untergeordnet enthalten sie Alkalien, Barylerde, Zinkoxyd, Kupferoxyd (und oxydul) und Bleioxyd. Kleine Mengen von Fluor- und Schwefelverbindungen, von phosphorsauren und schwefelsauren Salzen trifft man zuweilen darin an, und als Folge unvollständiger Absonderung bei schnellem Erstarren Körner des reducirten Metalls oder des gleichzeitig gefallenen Steins (Schwefelmetalls).

Die Schlacken gehören, gleich der zahlreichen Klasse der Silikate unter den Mineralien, in chemischer Beziehung zu der grossen Abtheilung der Sauerstoffsalze. Die Kieselsäure ist eine Verbindung von Kiesel (Silicium) und Sauerstoff, 51,96 pt. C. des letzteren enthaltend, und wird als eine Verbindung von 1 A. Radikal und 3 At. Sauerstoff, S̈i, betrachtet. Wegen ihrer Feuerbeständigkeit wirkt sie auf trocknem Wege wie eine starke Säure, welche in höherer Temperatur alle flüchtigen Säuren aus ihren Verbindungen mit Basen austreibt. Gleich den meisten Säuren kann sie sich mit den Basen in mehrfachen Verhältnissen verbinden, von welchen diejenige Sättigungsreihe als die **neutrale** betrachtet wird, in welcher der Sauerstoff der Basis sich zu dem der Säure = 1 : 3 verhält. Danach bestimmt sich der Begriff saurer und basischer kieselsaurer Salze (Silikate). Unter den letzteren sind diejenigen die wichtigsten, in denen jenes Verhältniss = 1 : 1, 1 : 1½ und 1 : 2 ist.

Sauerstoffverhältniss von Basis : Säure	
= 1 : 3	= neutrale Silikate (Trisilikate)
= 1 : 2	= Zweidrittel-Silikate (Bisilikate)
= 1 : 1½	= Halb-Silikate
= 1 : 1	= Drittel-Silikate (Singulosilikate).

Wenn R = 1 At. Metall ist, so sind die Formeln für diese Verbindungen:

Neutrales Silikat	= $\dot{R}\dddot{Si}$	und	$\dddot{R}\dddot{Si}^3$.
Zweidrittel- „	= $\dot{R}^3\dddot{Si}^2$	„	$\dddot{R}\dddot{Si}^2$.
Halb- „	= $\dot{R}^3\dddot{Si}$	„	$\dddot{R}^2\dddot{Si}^3$.
Drittel- „	= $\dot{R}^3\dddot{Si}$	„	$\dddot{R}\dddot{Si}$.

Da die Schmelzbarkeit der Schlacken für den Hüttenmann von grösster Wichtigkeit ist, der Grad derselben aber theils von der Natur der Basen, theils von der Sättigungsstufe abhängt, so ist die Kenntniss der Schmelzbarkeit der einzelnen Silikate unumgänglich nöthig. Aus den in dieser Hinsicht angestellten älteren und neueren Versuchen von Achard, Lampadius, Collet-Descotils, Berthier und Plattner ergeben sich folgende Resultate:

Unter den Kalksilikaten ist das Bisilikat, $\dot{Ca}^3\dddot{Si}^2$, am leichtesten schmelzbar; auch das neutrale oder Trisilicat, $\dot{Ca}\dddot{Si}$, schmilzt noch, obwohl schwerer, die übrigen aber kaum.

Talkerdesilikate sind sehr strengflüssig, und höchstens erweichen die angeführten beiden Sättigungsstufen ein wenig.

Thonerdesilikate sind für sich wohl unschmelzbar.

Alle Doppelsilikate sind schmelzbarer als die einfachen, und es lässt sich jedes unschmelzbare Silikat durch Zusatz anderer flüssig machen. So schmilzt z. B. $\dot{Ca}^3\dddot{Si}^2 + \dot{Mg}^3\dddot{Si}^2$ (Augitmischung) und krystallisirt selbst sehr gut. Auch $\dot{Ca}^3\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si}$ (Granatmischung) giebt ein schmelzbares Silikat. (Feuerfester Thon ist frei von Kalkerde). Selbst das entsprechende Talk-Thonerde-Singulosilikat ist schmelzbar.

Manganoxydul und Eisenoxydul geben als Bi- und Singulo-Silikate sehr leicht schmelzende Verbindungen. Namentlich zeichnet sich $\dot{Fe}^3\dddot{Si}$ (Eisenfrischschlacke) durch seine Neigung zum Krystallisiren (in der Form von Olivin, $\dot{Mg}^3\dddot{Si}$) aus, wogegen Eisenoxydsilikate unschmelzbar sein sollen. Eisen- und Manganoxydul machen daher die erdigen Silikate sämmtlich leicht schmelzbar.

Plattner hat den Schmelzpunkt einiger Schlacken nach Thermometergraden bestimmt, indem er sich gewisser Legirungen bediente, deren Schmelzpunkt nach Anleitung besonderer Versuche sich berechnen liess.

a. **Eisenhohofenschlacke**, der Formel $\dot{C}a^3 \dddot{S}i^2 + \ddot{A}l \dddot{S}i$ entsprechend, und 3 p. C. Eisenoxydul enthaltend, schmolz bei 1431° C.

b. **Eisenhohofenschlacke**, durch $(\dot{C}a, \dot{M}g) (\dddot{S}i, \ddot{A}l)$ zu bezeichnen, worin 2 $\dot{M}g$. gegen 3 $\dot{C}a$, und 1 $\ddot{A}l$ gegen 10 $\dddot{S}i$, schmolz bei 1445°.

c. **Freiberger Rohschlacke**, deren Basen Eisenoxydul, Kalkerde (in dem Atomverhältniss von 4 oder 5 : 1) und Thonerde sind, und die als $5 \dot{R}^3 \dddot{S}i^2 + 2 \ddot{A}l \dddot{S}i$ oder $\dot{R} (\dddot{S}i, \ddot{A}l)$ bezeichnet werden kann, 1331°.

d. **Freiberger Bleischlacke**, 7 p. C. Bleioxyd, sonst Eisenoxydul, Thonerde, Kalk- und Talkerde enthaltend, als $3 \dot{R}^3 \dddot{S}i + \ddot{A}l \dddot{S}i^2$ oder $\dot{R}^3 (\dddot{S}i, \ddot{A}l)^2$ zu bezeichnen, 1317°.

e. **Freiberger Schwarzkupferschlacke**, $= 4 \dot{F}e^3 \dddot{S}i + \ddot{A}l \dddot{S}i$ oder $= \dot{F}e^3 (\dddot{S}i, \ddot{A}l)$, 1306°.

Im Vergleich hiermit ist zu bemerken, dass der Schmelzpunkt

des Silbers = 1023°
„ Goldes = 1102°
„ Kupfers = 1173°
„ Platins = 2534°.

Vgl. Plattner über die Bestimmung der Schmelzpunkte mehrer Hüttenprodukte und der Hitzgrade, bei denen sich verschiedene Silikate bilden. Beilage zu Merbach's Anwendung der erwärmten Gebläseluft. Freiberg 1840.

Sehr verschieden, und für die äusserliche Beurtheilung des Schmelzprozesses in der Praxis wichtig ist die Art, welchen Grad der Flüssigkeit eine Schlacke annimmt, und, da derselbe je nach der Hitze wechselt, mehr noch die Art, wie eine flüssige Schlacke erstarrt. Die basischen Schlacken, d. h. die wesentlich aus Singulosilikat bestehenden, erscheinen dünnflüssig, und erstarren schnell. Man nennt sie frisch. Die Bi- und Trisilikate hingegen bleiben im geschmolzenen Zustande dickflüssig, zähe, und werden viel langsamer fest. Sie heissen **saiger**.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind die Schlacken unter allen Umständen wirkliche chemische Verbindungen der Kieselsäure mit den Basen, allein dies schliesst die Möglichkeit nicht aus, dass Schlacken als Ganzes Gemenge mehrerer

Silikate sind. Da zwei oder mehre einfache oder Doppelsilikate im geschmolzenen Zustande in jedem Verhältniss und sehr innig sich vermischen können, und da die Abkühlung gewöhnlich viel zu rasch erfolgt, als dass eine Sonderung erfolgen könnte, so ist sogar dieser Fall der gewöhnliche, und Schlakken, die als Ganzes bestimmte Verbindungen sind, sind zugleich die seltneren. Nur bei Silikaten mit einer Basis, wie bei denen des Eisenoxyduls, wird man daher häufiger auf feste Verbindungen stossen, falls auch diese nicht etwa mit anderen Körpern zusammengeschmolzen sind, wie z. B. die Gaarschlakken des Frischprozesses, welche aus $\dot{F}e^3 \ddot{S}i$ und Eisenoxydoxydul, $\dot{F}e \dddot{F}e$, in wechselnden Verhältnissen bestehen.

Wenn es nun auch im Allgemeinen richtig ist, dass solche Schlacken, die überhaupt nur wenige Basen enthalten, vorzugsweise bestimmte Verbindungen darstellen, und in Folge dessen leichter krystallisirt erscheinen, so können doch auch complicirter zusammengesetzte reine Verbindungen sein, indem sie entweder Doppelsilikate von Basen $\dot{R}$ und $\dddot{R}$ darstellen, oder ihre Basen isomorph sind. Als isomorph betrachtet man aber überhaupt die in den Schlacken vorkommenden stärkeren Basen, welche sämmtlich aus 1 At. Metall und 1 At. Sauerstoff bestehen, also Kalkerde, Talkerde, Eisenoxydul und Manganoxydul. Die Thonerde aber scheint häufig, besonders wenn sie in geringerer Menge vorhanden ist, elektronegativ und ein Vertreter der Kieselsäure zu sein, wie man dies auch bei Mineralien, z. B. den thonerdehaltigen Augiten und Hornblenden annimmt.

Schlacken, welche, als Gemenge von Silikaten, bei der stöchiometrischen Berechnung keine bestimmte Verhältnisse zeigen, werden gleichwohl immer auf das nächstliegende bezogen, und demzufolge bezeichnet werden können.

Schon das äussere Ansehen lehrt, dass die Schlacken entweder mehr oder weniger durchsichtige oder undurchsichtige Gläser oder steinige Massen sind, die im letzteren Fall nicht selten eine strahlige, faserige, krystallinische Struktur besitzen, ja selbst Krystalle zeigen. Wie überhaupt alle feste Körper, sind sie entweder amorph oder krystallinisch.

Die amorphen Schlacken erscheinen in ihrer vollkommensten Gestalt als wahre Gläser (das Glas selbst ist ein

Silikat von Kalkerde, Thonerde, Alkali etc.), welche durchsichtig sind, im Fall sie nicht ein färbendes Metalloxyd in grösserer Menge enthalten. Sie heissen deshalb mit gleichem Recht glasige Schlacken. Ihre Masse verhält sich, was Theilbarkeit, Härte, optische Eigenschaften betrifft, in jeder Richtung gleich; ihr Bruch ist vollkommen muschlig.

In dieser Abtheilung finden sich viele Schlacken, welche als Gemenge betrachtet werden müssen, und eben deswegen keine krystallinische Beschaffenheit haben können. Allein nicht jede glasige Schlacke ist von dieser Art. Häufig bemerkt man in der glasigen Grundmasse einzelne körnige oder krystallinische Ausscheidungen, selbst erkennbare Krystalle. Es ist in diesem Fall leicht denkbar, dass sich solche als bestimmte Verbindungen aus der gemengten Grundmasse ausgeschieden haben. Dies mag in manchen Fällen richtig sein, und Untersuchungen darüber sind sehr wünschenswerth, indessen habe ich bei Eisenhohofenschlacken gefunden, dass die glasige Grundmasse dieselbe bestimmte Verbindung ist, wie die inliegenden krystallinischen und krystallisirten Parthieen.

Diese Thatsache wird bestätigt durch die bekannte Eigenschaft vieler glasigen Schlacken, durch höchst langsame Abkühlung steinig oder krystallinisch zu werden, selbst Krystalle zu bilden, in welcher Beziehung die Schlacken manchem Glase, welches sich entglasen lässt, ganz analog sind, so wie sie auch an die Versuche von Hall erinnern, welcher durch Schmelzung und rasches Abkühlen plutonischer und vulkanischer Gesteine glasige Massen erhielt, die, umgeschmolzen und langsam erkaltet, wieder ihre steinartige Beschaffenheit annahmen.

Die steinigen Schlacken sind ebenfalls theilweise Gemenge, theilweise bestimmte Verbindungen; letztere aber sehen wir ausschliesslich die krystallinischen und krystallisirten Schlacken bilden. Diese, für die Kenntniss der Bildung der Mineralien sehr wichtig, haben bisher schon mehre Beispiele künstlicher Erzeugung der letzteren geliefert, indem man die Formen von Feldspath, Augit, Olivin unter ihnen beobachtet hat.

Jeder gute und regelmässig verlaufende Schmelzprozess bedingt die Bildung einer Schlacke von einer gewissen gleichbleibenden Zusammensetzung und Schmelzbarkeit, und jede

Störung im Schmelzprozess giebt sich durch die Bildung abnormer Schlacken zu erkennen. Die Beschaffenheit der Schlacken ist daher ein Gegenstand der grössten Aufmerksamkeit für den Hüttenmann. Ist die chemische Zusammensetzung des Erzes und der Zuschläge durch Untersuchungen ermittelt, so wird es gewöhnlich leicht sein, die richtige Beschickung herzustellen, indem dabei die früher angeführten Erfahrungen über die relative Schmelzbarkeit der Silikate und ihrer Sättigungsstufen massgebend sind. Auch sollte jede Schlacke analysirt werden, um über den Verlauf der Arbeit ein Urtheil zu gewinnen, und insbesondere zu ermitteln, ob und wieviel von dem auszubringenden Metall in den Schlacken bleibt.

Der Zweck der wichtigsten Schmelzprozesse geht dahin, die Reduktion des betreffenden Metalloxydes bei möglichst niedriger Temperatur möglichst vollständig zu bewirken. Diese Aufgabe wird gelöst, wenn bei dieser Temperatur die begleitenden basischen Oxyde (Erden) mit der Kieselsäure schmelzbare Verbindungen eingehen, d. h. verschlackt werden. Je leichter reducirbar das Metalloxyd ist, um so leichtflüssiger muss auch die Schlacke sein. Man bemüht sich daher, leichtflüssige Schlacken zu bilden, und erreicht dies bei passender Wahl der Basen und dem richtigen Sättigungsverhältniss. Indessen darf die Schlacke niemals so leichtflüssig sein, dass sie noch vor der Reduktion des Metalloxyds schmilzt, weil in diesem Fall nur ein Theil desselben von ihr aufgenommen wird, und in dieser Form gewöhnlich verloren geht. In sehr niedrigen Schachtöfen tritt dieser Fall am leichtesten ein, weil in ihnen das zu reducirende Oxyd zu schnell in den Schmelzraum gelangt, so dass es vorher nicht vollständig reducirt werden konnte.

S t r e n g f l ü s s i g e S c h l a c k e n zeigen immer einen mangelhaften Schmelzganz an, denn sie bilden sich, wenn die Beschickung unpassend gewählt wurde, wenn sie z. B. zu viel Kieselsäure und zu wenig Basen enthielt, oder wenn unter den letzteren Thonerde und Talkerde sehr überwiegen. Sie können aber auch entstehen, wenn die Menge des Brennmaterials für das Beschickungsquantum zu klein genommen wurde, die Temperatur mithin nicht die erforderliche Höhe erreicht. Auch in solchen Fällen geht leicht ein Theil des Metalls ver-

loren, indem es, ohne reducirt zu werden, von der Schlacke aufgenommen wird, die leichtflüssiger zu werden strebt. Man hilft diesem Fehler ab entweder durch Aenderung der Beschickung, oder durch Vermehrung des Brennstoffquantums.

In der Praxis wird die Zweckmässigkeit einer gewählten Beschickung dadurch geprüft, dass man durch Vermehrung oder Verminderung der Zuschläge dasjenige Verhältniss ausmittelt, bei welchem für eine gegebene Menge Brennmaterial das Maximum von Erz genommen werden kann, ohne dass der Metallgehalt in der Schlacke grösser wird, was freilich nicht mit Sicherheit aus ihrem Ansehen, sondern nur durch eine chemische Untersuchung zu bestimmen ist.

Die Erfahrung hat nicht gezeigt, dass Schlacken von bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung nothwendig das Resultat einer zweckmässigen Beschickung und eines guten Schmelzganges sind, aber sie lehrt auch andererseits eben so entschieden, dass Schlacken dieser Art nicht gerade vorzugsweise strengflüssiger als andere sind.

Der Eisen- und Kupferhüttenprocess werden die Bildung und Zusammensetzung der Schlacken im Detail verfolgen.

Die Steine.

Die Verschmelzung der Erze solcher Metalle, welche, wie z. B. Kupfer und Blei, vorherrschend als Schwefelmetalle vorkommen, die sogenannte Roharbeit, liefert nicht das reducirte Metall, sondern ein eigenthümliches Zwischenprodukt, Stein (Lech) genannt, in welchem sich der Metallgehalt des Erzes, von den erdigen Beimischungen befreit, an Schwefel gebunden concentrirt. Der Stein besteht also aus einem oder mehren Schwefelmetallen, und erhält seinen Namen nach dem vorherrschenden Metall (Bleistein, Kupferstein). Er wird geröstet, und liefert, nachdem dadurch der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt ist, beim Verschmelzen reguliniscbes Metall.

Aber nicht alle Metalle des Erzes finden sich vollständig in dem Stein vor, sondern nur diejenigen, welche zum Schwefel grössere Verwandschaft haben. Die übrigen gehen theilweise in die gleichzeitig fallende Schlacke. So gehört z. B. Kupfer zu jenen, Eisen zu diesen.

Weil sehr häufig geröstete Erze zur Erzeugung von Stein angewandt werden, überhaupt die Temperatur bei ihrer Bildung höhere Schwefelungsstufen ausschliesst, so befinden sich die Metalle im Stein im Allgemeinen auf niedrigen Schwefelungsstufen, und Verbindungen, wie $\overset{\prime}{\mathrm{Cu}}$, $\overset{\prime\prime}{\mathrm{Fe}}$ etc. können darin nicht vorkommen.

Gleichwie die Schlacken häufig Gemenge einzelner Silikate sind, so sind auch die Steine oft Gemenge von Schwefelmetallen, und nicht selten enthalten die durch wiederholtes Rösten und Schmelzen gefallenen eine gewisse Menge regulinisches Metall beigemengt. Seltener sind krystallisirte Steine; aber dann bilden sie stets eine bestimmte chemische Verbindung, wie z. B. der im regulären System krystallisirende Kupferrohstein, welcher nach meinen Untersuchungen $= \overset{\prime}{\mathrm{\bar{C}u}}\,\overset{\prime}{\mathrm{Fe}}$ ist.

Die Berechnung der chemischen Zusammensetzung von Kupfer- und Bleisteinen s. bei diesen Metallen.

Die Brennmaterialien.

Die metallurgischen Röst-, Schmelz- und Glühoperationen erfolgen mit Hülfe gewisser Brennmaterialien, welche dreifach verschiedener Art sind; nämlich:

1. Rohe Brennstoffe, d. h. Holz, Steinkohle (Anthracit), Braunkohle, Torf, sämmtlich Verbindungen organischer Natur von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, und zuweilen auch Stickstoff.

2. Kohlen, d. h. die aus den rohen Brennstoffen durch Verkohlung gewonnene mehr oder minder reine Kohle, welche demnach Holzkohle, Koak, Torfkohle etc. sein kann.

3. Gase, d. h. die durch trockne Destillation oder beschränkte Verbrennung aus den festen Brennstoffen erzeugten brennbaren Gase, deren wirksame Gemengtheile insbesondere Kohlenoxydgas, mehrere Kohlenwasserstoffe und reines Wasserstoffgas sind.

Das Verbrennen dieser Stoffe besteht in einer Verbindung ihres Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit dem Sauerstoff der Luft (und, falls sie, wie die rohen Brennmaterialien, selbst Sauerstoff enthalten, auch mit diesem). Die beiden Endprodukte einer jeden vollkommenen Verbrennung sind Kohlensäure

und Wasser. Wenn aber die Kohlensäure, wie gewöhnlich, mit glühenden Kohlen in Berührung kommt, verwandelt sie sich durch Aufnahme von noch eben so viel Kohlenstoff, als sie schon enthält, in Kohlenoxydgas.

Die Heizkraft eines Brennmaterials bestimmt sich durch die bei seiner Verbrennung entwickelte Wärmemenge und die zu seiner Verbrennung erforderliche Zeit. Heizkraft und Preis bestimmen den Brennwerth.

Die absolute Heizkraft ist die Wärmemenge, welche ein gegebenes Gewicht des Brennstoffs bei seiner vollständigen Verbrennung liefert. Weil sich aber die Wärmemenge nicht direkt bestimmen lässt, so untersucht man, wieviel Wasser durch Verbrennung gleicher Gewichtsmengen um dieselbe Grösse, z. B. von 0 bis 100° erhitzt wird, oder um wieviel gleiche Wassermengen dadurch erwärmt werden.

Den darüber angestellten Versuchen zufolge erhitzt 1 ℔ nachstehender Brennmaterialien folgende Wassermengen von 0 auf 100°:

Lufttrocknes Holz (20 p. C. Wasser enthaltend)	27 ℔ Wasser.
Getrocknetes Holz	36
Torf (je nach seiner Qualität)	25—30
Steinkohle	60
Alkohol	67
Holzkohle	75
Reiner Kohlenstoff	78
Fett oder Oel	90—95
Wasserstoffgas	350

Wird demnach die absolute Heizkraft des reinen Kohlenstoffs = 1 gesetzt, so ist die von

lufttrocknem Holz	= 0,35
getrocknetem Holz	= 0,46
Torf	= 0,33 — 0,38
Steinkohle	= 0,77
Holzkohle	= 0,96
Wasserstoffgas	= 4,5

Die absolute Heizkraft des Wasserstoffs ist folglich 4½mal so gross, wie die des Kohlenstoffs.

Da 12,5 Th. Wasserstoff zur Verbrennung 100 Th. Sauer-

stoff bedürfen, und 75 Th. Kohlenstoff, um Kohlensäure zu bilden 200 Th. Sauerstoff aufnehmen, so erfordert

1 Thl. Wasserstoff 8 Thl. Sauerstoff,

1 „ Kohlenstoff $2\frac{2}{3}$ „ „

oder der Wasserstoff bedarf dreimal so viel Sauerstoff zum Verbrennen als der Kohlenstoff.

Hiernach ist es leicht, die für die Praxis wichtige Frage zu beantworten, wieviel Sauerstoff (oder Luft) eine gegebene Menge irgend eines Brennmaterials verzehrt. Denn wenn dasselbe Sauerstoff enthält, so kommt er mit in Rechnung.

1 ℔ reiner Kohlenstoff bedarf $2\frac{2}{3}$ ℔ Sauerstoff. Da nun die atmosphärische Luft 23 p. C. (dem Gewichte nach) Sauerstoff enthält, so werden 11,6 ℔ Luft erforderlich sein.

Enthält die Holzkohle (ausser kleinen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff, die hier nicht in Betracht gezogen werden), 12 p. C. Wasser- und Aschenbestandtheile, mithin nur 88 p. C. reinen Kohlenstoff, so braucht 1 ℔ = 0,88 ℔ Kohlenstoff 2,34 ℔ Sauerstoff = 10,17 ℔ Luft zum Verbrennen.

Enthält lufttrocknes Tannenholz 18 p. C. Wasser und Aschenbestandtheile, und besteht die eigentliche Holzfaser aus 50 p. C. Kohlenstoff, 6,5 p. C. Wasserstoff und 43,5 p. C. Sauerstoff, so repräsentiren 100 ℔ dieses Holzes 41 ℔ Kohlenstoff, 5,33 ℔ Wasserstoff und 35,67 ℔ Sauerstoff.

41 ℔	Kohlenstoff	= 109,33 ℔	Sauerstoff
5,33 „	Wasserstoff	= 42,64 „	„
	Sa.	151,97	

100 ℔ eines solchen Holzes bedürfen mithin 151,97 ℔ Sauerstoff zum Verbrennen. Da sie nun 35,67 ℔ von letzterem enthalten, so brauchen nur 116,3 ℔ von aussen hinzuzutreten, welche in 506 ℔ Luft enthalten sind.

Um zu wissen, wie gross das Luftvolum sei, welches zur Verbrennung nöthig ist, genügt es zu wissen, dass 1 Kubikfuss (trockner) Luft bei 0° (und mittlerem Barometerstand) 54,6 Gran = 0,007 ℔ wiegt, und dass 1 Kubikfuss Luft von 0° = 1,056 Kubikfuss von 15° ist. Hiernach muss 1 ℔ Luft von 15° = 151 Kubikfuss sein.

Um die Heizkraft der wesentlich aus Kohlenstoff bestehenden Brennmaterialien auf eine für die Praxis annähernd richtige Weise zu bestimmen, kann man die zur Ver-

brennung gleicher Gewichtsmengen nöthige Menge Sauerstoff indirekt dadurch ermitteln, dass man sie, nach dem Vorschlage Berthier's, mit einem Ueberschuss von Bleioxyd (Bleiglätte) glüht, und die Menge des dadurch reducirten Blei's bestimmt.

Das gepulverte oder überhaupt bestmöglichst zerkleinerte Brennmaterial wird mit der 30 bis 40fachen Menge Bleiglätte sorgfältig vermischt, das Ganze in einen irdenen Schmelztiegel gebracht, mit einer Lage Bleiglätte überschüttet, worauf der Tiegel mit einem gut passenden Deckel versehen, und in einem Windofen so lange einer mässig starken Hitze ausgesetzt wird, bis die Zersetzung und Gasentwicklung beendigt ist. Alsdann umgiebt man ihn ganz mit Kohlen, und giebt eine Viertelstunde stärkeres Feuer. Nach dem Erkalten trennt man den auf dem Boden des Tiegels liegenden Bleiregulus von der übrigen Masse und wägt ihn.

Die Rechnung gründet sich auf folgende Data: 1 Th. Kohlenstoff verbindet sich mit $2\frac{2}{3}$ Th. Sauerstoff zu Kohlensäure. Das Bleioxyd enthält auf 100 Th. Sauerstoff 1294,5 Th. Blei, auf $2\frac{2}{3}$ Th. Sauerstoff mithin 34,52 Th. Blei. Für jeden Theil Kohlenstoff, welcher auf Kosten von Bleioxyd verbrennt, werden 34,52 Th. Blei reducirt.

Man bemerkt leicht, dass diese Methode nicht ganz richtig ist, sobald das Brennmaterial auch Wasserstoff enthält. Denn da 1 Th. Wasserstoff 8 Th. Sauerstoff zum Verbrennen bedarf, so wird er 103,6 Th. Blei reduciren. Indessen ist die Menge des Wasserstoffs im Vergleich mit der des Kohlenstoffs in der Regel gering, und die Berthiersche Methode liefert daher, besonders wenn sie bei verschiedenen Sorten eines und desselben Brennstoffs angewandt wird, hinreichend vergleichbare Resultate.

Mit specifischer Heizkraft bezeichnet man die Wärmemenge, welche gleiche Volume der verschiedenen Brennmaterialien liefern. Sie ist das Produkt ihrer absoluten Heizkraft und ihres specifischen Gewichts. Setzt man die specifische Heizkraft des reinen Kohlenstoffs (Diamant, dessen sp. G. 3,5) = 1, so ist die von

		Spec. Gew.
lufttrocknem Holz	= 0,049	0,5
getrocknetem „	= 0,0526	0,4

		Spec. Gew.
Holzkohle	= 0,049	0,18
Steinkohle	= 0,33	1,5
Wasserstoffgas	= 0,000077	0,00009

Für metallurgische Zwecke ist es unstreitig von grosser Wichtigkeit, die Verbrennungstemperatur der verschiedenen Brennstoffe zu kennen. Da dieselbe wegen Mangel zuverlässiger und mit den Angaben des Quecksilberthermometers vergleichbarer Pyrometer nicht direkt ermittelt werden kann, so berechnet man sie unter nachfolgenden Voraussetzungen:

Das Produkt oder die Produkte der Verbrennung nehmen sämmtliche entwickelte Wärme auf. Hat man also, um die absolute Heizkraft zu bestimmen, die gesammte Wärmemenge einem gewissen Quantum Wasser zugeführt, so darf man nur die specifische Wärme der Verbrennungsprodukte in die Rechnung einführen.

Verbrennungstemperatur des reinen Kohlenstoffs in reinem Sauerstoffgas. Dies ist der einfachste Fall.

1 Th. Kohlenstoff verbindet sich mit $2\frac{2}{3}$ Th. Sauerstoff zu $3\frac{2}{3}$ Th. Kohlensäure. 1 Th. Kohlenstoff erhitzt 78 Th. Wasser von 0° zum Kochen. Wenn also auf Kosten von $2\frac{2}{3}$ Th. Sauerstoff Kohlenstoff verbrennt, so werden dadurch 78 Th. Wasser zum Kochen erhitzt, was für 1 Th. Sauerstoff $\frac{78}{2\frac{2}{3}} = 29\frac{1}{4}$ Th., oder in runder Zahl 30 Th. Wasser ausmacht, oder, was dasselbe ist, 3000 Th. Wasser werden dadurch um 1° erwärmt.

Beim Verbrennen von 1 Th. Kohlenstoff werden mithin $2\frac{2}{3} \cdot 3000 = 8000$ Th. Wasser um 1° erwärmt, oder 1 Th. Wasser um 8000°, oder $3\frac{2}{3}$ Thl. Wasser um $\frac{8000}{3\frac{2}{3}} = 2186°$.

Wäre die specifische Wärme der Kohlensäure gleich der des Wassers, so würden auch die bei der Verbrennung von 1 Th. Kohlenstoff entstehenden $3\frac{2}{3}$ Th. Kohlensäure um 2186° erhitzt werden. Sie ist aber nur = 0,221, und deshalb wird diese Quantität Kohlensäure um $\frac{2186}{0,221}$ Grade, d. h. um 9873° erhitzt werden. Dies ist mithin die Verbrennungstemperatur des reinen Kohlenstoffs in Sauerstoffgas.

Da die hier für den Kohlenstoff gegebene Deduktion auch für jeden anderen einfachen brennbaren Körper Anwendung findet, so ist ganz allgemein die Verbrennungstempe-

ratur eines einfachen Körpers in Sauerstoff gleich seiner in Temperaturgraden ausgedrückten Heizkraft, dividirt durch das Produkt aus dem Gewicht seines Verbrennungsprodukts und dessen specifischer Wärme.

Für den Wasserstoff findet man auf diese Art die Verbrennungstemperatur $= \frac{35000}{9 . 0,847} = 4591°$.

Die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs ist also geringer als die des Kohlenstoffs, und beide verhalten sich etwa $= 1 : 2,15$ *). Alle wasserstoffhaltigen Brennmaterialien geben deshalb eine geringere Verbrennungstemperatur als die wasserstofffreien.

Für zusammengesetzte Brennstoffe ergiebt sich die Verbrennungstemperatur, wenn in obigem Ausdruck die Division geschieht durch die Summe der Produkte aus den Mengen der einzelnen Verbrennungsprodukte und ihren specifischen Wärmen.

Im Bisherigen ist immer die Verbrennung in reinem Sauerstoff angenommen worden. Sie erfolgt indessen für gewöhnlich in atmosphärischer Luft. Die Verbrennungstemperatur muss daher niedriger sein, da das Stickgas einen Theil der entwickelten Wärme aufnimmt. Um in diesem Fall die Rechnung auszuführen, muss man die Quantität des abgeschiedenen Stickstoffs, so wie die mittlere Temperatur kennen, welche durch Mischung desselben mit den Verbrennungsprodukten entsteht.

Da die Luft 23 p. C. Sauerstoff und 77 p. C. Stickstoff enthält, so stehen beide Gase in dem Verhältniss von $1 : 3\frac{1}{3}$ (genauer: 3,35). Wenn 1 Th. Kohlenstoff $2\frac{2}{3}$ Th. Sauerstoff erfordert, so werden mithin $2\frac{2}{3} . 3\frac{1}{3} = 8\frac{8}{9}$ Th. Stickstoff aus der Luft abgeschieden, und diese vermischen sich mit den entstandenen $3\frac{2}{3}$ Th. Kohlensäure. Diese letzteren würden in reinem Sauerstoffgase die Temperatur von 9873° angenommen haben. Setzt man nun die ursprüngliche Lufttemperatur, der Einfachheit wegen, = 0°, und ist die spec. Wärme des Stickgases = 0,2754, so ist die entstehende Temperatur

$$\frac{3\frac{2}{3} . 9873 . 0,221 + 8\frac{8}{9} . 0 . 0,2754}{3\frac{2}{3} . 0,221 + 8\frac{8}{9} . 0,2754} = 2458°.$$

*) Andere Berechnungen ergeben für den Wasserstoff 4073°, mithin das Verhältniss von 1 : 2,41.

Die Verbrennungstemperatur des Kohlenstoffs in Sauerstoffgas ist mithin viermal grösser als die in atmosphärischer Luft.

Es ist klar, dass derartige Berechnungen in der Praxis nicht in aller Strenge sich bewähren können. So findet man z. B. die absolute gleichwie die specifische Heizkraft aller wasserstoffhaltigen Brennmaterialien bei metallurgischen Operationen niedriger als sie sein sollte, weil der entstandene Wasserdampf im Ofenraum nicht condensirt wird, mithin die sämmtliche latente Wärme fortführt, welche er enthält.

Eine merkwürdige Erscheinung bietet das Kohlenoxydgas dar, welches bekanntlich entsteht, indem Kohlensäure noch ebensoviel Kohlenstoff aufnimmt, als sie schon enthält. Aus den älteren Versuchen von Dulong, und den neueren von Favre und Silbermann berechnet sich nämlich seine Verbrennungstemperatur in atmosphärischer Luft = 2828° *), mithin höher als die des Kohlenstoffs selbst. 1 Th. Kohlenstoff verbindet sich mit $1\frac{1}{3}$ Th. Sauerstoff zu $2\frac{1}{3}$ Th. Kohlenoxyd, dessen spec. Wärme = 0,288 ist. Hieraus kann man berechnen, dass beim Verbrennen von 1 Th. Kohlenstoff zu Kohlenoxyd eine Temperatur von nur 1310° erzeugt wird. Da nun z. B. beim Eisenhohofenprozess sich eine grosse Menge Kohlensäure in Kohlenoxydgas verwandelt, welches gleiche Temperatur mit dem direkt entstandenen haben muss, so wird an der Stelle des Ofenschachts, wo jene Umwandlung erfolgt, ein Sinken der Temperatur von 2458° auf 1310°, d. h. um 1148° stattfinden.

Die Verbrennungstemperatur brennbarer Gase (Gichtgase und Generatorgase) hat Scheerer **) zu 1600 — 1900° berechnet.

Holz.

Das Holz besteht im Wesentlichen aus der eigentlichen Holzfaser, einer veränderlichen Menge Wasser und einer sehr kleinen Menge Saftbestandtheile. Die Holzfaser, welche bei allen Holzarten gleich ist, enthält 50 p. C. Kohlenstoff, 6 p. C. Wasserstoff und 40 p. C. Sauerstoff.

Der Wassergehalt des Holzes ist sehr bedeutend. Frischgefälltes Holz enthält 18—50 p. C. Wasser; lufttrocknes aller-

*) S. Scheerer's Lehrb. der Metallurgie. I. S. 386.
**) A. a. O. S. 360.

dings weniger, doch ändert sich die Quantität je nach dem Feuchtigkeitszustande der Luft und der Zeitdauer des Aufbewahrens, beträgt aber im Durchschnitt immer noch 18—20 p. C. Erst durch anhaltendes Trocknen bei 120° lässt sich dieses hygroskopische Wasser fortschaffen. Die geringere Wirksamkeit nassen Holzes beruht theils auf seinem geringeren Gehalt an wirklicher Holzsubstanz, theils darauf, dass das verdampfende Wasser eine gewisse Menge Wärme bindet.

Die Saftbestandtheile sind theils organischer, theils unorganischer Natur. Jene sind verschieden; so z. B. Harz in Nadelhölzern, Gerbsäure im Eichenholz; ihre Menge ist aber immer unbedeutend. Die unorganischen Bestandtheile des Holzes bleiben nach dem Verbrennen als Asche zurück, und bestehen aus Kali, Natron, Kalkerde, Talkerde, Eisen, Mangan, Phosphorsäure, Kieselsäure, Schwefelsäure, Chlor, von denen die Basen theilweise an Kohlensäure gebunden sind. Die Menge der Asche beträgt bei lufttrocknem Holz im Durchschnitt 1 p. C.; sie ist in den Aesten und Zweigen, besonders aber in den Blättern grösser als im Stamm.

Die Brennbarkeit der Hölzer hängt von der Struktur ab, und weiche Hölzer, d. h. solche mit gröberen Zellen und Gefässen, vorzüglich Nadelhölzer (wegen ihres Harzgehalts) sind leichter verbrennlich, als harte.

Die absolute Heizkraft der verschiedenen Hölzer ist bei gleichem Wassergehalt fast gleich gross. 1 Th. lufttrocknes Holz reducirt nach Winkler's Versuchen im Mittel 14 Th. Blei, wonach seine Heizkraft, die des Kohlenstoffs = 1 gesetzt, $= \frac{14}{34{,}52} = 0{,}40$ ist. Dies stimmt mit den S. 38 angeführten Resultaten ziemlich gut überein, wonach 1 Th. lufttrocknes Holz 27 Th., 1 Th. getrocknetes 36 Th. Wasser zum Kochen erhitzt, so dass die Heizkraft von jenem $= \frac{27}{78} = 0{,}34$, von diesem $= \frac{36}{78} = 0{,}46$ sein würde.

Die specifische Heizkraft muss sich wie das spec. Gewicht der Hölzer verhalten, welches letztere schwer zu bestimmen ist, aber zwischen 1,1 und 1,5 zu liegen scheint.

Um eine grössere Wirkung zu erhalten, muss das Holz gut getrocknet werden, was oft in der Nähe der Oefen geschieht. Noch vollständiger wird die Feuchtigkeit durch ein stärkeres

Erhitzen, Darren, entfernt, was in besondèren Darröfen, gemauerten Räumen, erfolgt.

Holzkohle.

Das Holz, als organischer Körper, zersetzt sich beim Erhitzen, liefert zahlreiche flüchtige Zersetzungsprodukte, und hinterlässt, wenn die Luft keinen oder nur einen beschränkten Zutritt hat, einen Theil des Kohlenstoffs als Kohle (natürlich sammt den Aschenbestandtheilen). Jene flüchtigen Produkte verdichten sich zum Theil zu einer Flüssigkeit, zum Theil gehen sie in Gasgestalt fort. Die flüssigen bestehen aus einer schwereren dickflüssigen dunklen (Holztheer) und einer leichteren wässerigen. Der Holztheer ist ein Gemenge von eigenthümlichen Oelen und Harzen, und enthält ausserdem Kreosot, Paraffin u. s. w. Die wässerige Flüssigkeit reagirt sauer, und besteht hauptsächlich aus Wasser, welches Essigsäure und Holzgeist aufgelöst hat. Die Gase sind ein Gemenge von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Grubengas und Wasserstoffgas. Es sind also Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, von Kohlenstoff und Wasserstoff, von Kohlenstoff und Sauerstoff und von Wasserstoff und Sauerstoff, welche sich bei der trocknen Destillation des Holzes bilden. Hieraus folgt, dass sämmtlicher Wasserstoff und ein grosser Theil des Kohlenstoffs, der beiden brennbaren Elemente, bei der Holzverkohlung verloren gehen. Erfahrungsmässig liefert dieser Prozess, im Grossen ausgeführt, 24—26 p. C. vom Gewicht des Holzes an Kohle, während doch, bei einem Gehalt der Holzfaser von 50 p. C. Kohlenstoff, in lufttrocknem Holze 40 p. C. von diesem enthalten sind. Es werden also nur $\frac{5}{8}$ des Kohlenstoffgehalts an Kohle gewonnen.

Die Verkohlung in Meilern ist eine trockne Destillation des Holzes bei beschränktem Luftzutritt, eine langsam sich verbreitende Verbrennung, wobei die Hauptaufgabe darin besteht, den Zutritt der Luft so zu reguliren, dass nicht unnöthigerweise Kohle verbrenne. Zu dem Ende muss der Prozess so geleitet werden, dass der Luftstrom von dem kalten nach dem brennenden Theile jedes Stückes gerichtet ist, und da Kohlensäure und Wasserdampf, mit glühender Kohle in Berührung, einen Theil derselben fortnehmen, so müssen die gasförmigen

Produkte möglichst wenig durch die glühenden Theile des Meilers ihren Abzug finden. Ueberhaupt muss die Verkohlung langsam vor sich gehen, da eine schnell gesteigerte Hitze die Bildung kohlenstoffreicherer Produkte bedingt, und man in diesem Fall gar nur 15 p. C. Kohle erhalten kann.

Nach den Untersuchungen von Ebelmen enthalten die Gase der Kohlenmeiler etwa 25 p. C. Kohlensäure, 7 p. C. Kohlenoxyd, 10 p. C. Wasserstoff, und 58 p. C. Stickstoff.

Die Verkohlung bei Luftausschluss, z. B. in dem in Schweden üblichen Verkohlungsofen von Schwarz, wo die Verkohlung durch erhitzte Gase erfolgt, die keinen freien Sauerstoff enthalten, gestattet, Holz zu verkohlen, dessen Form und Qualität es zur Meilerverkohlung unbrauchbar macht. Diese Methode giebt weder mehr noch bessere Kohle als die Meilerverkohlung, erlaubt aber die vollständige Gewinnung der Destillationsprodukte (des Theers und Holzessigs).

Selbst die beste Holzkohle ist, auch abgesehen von den etwa 3 p. C. betragenden Aschenbestandtheilen, keine reine Kohle. Zunächst enthält sie in Folge ihres porösen Zustandes eine nicht unbedeutende Menge Wasser, die bei abgelagerten Kohlen im Durchschnitt 12 p. C. beträgt, und welche ihre Verbrennlichkeit und Heizkraft vermindert. Sodann giebt sie bei starkem Glühen in verschlossenen Gefässen Kohlensäure, Kohlenoxyd, Grubengas und Wasserstoff. Bunsen und Playfair erhielten aus verschiedenen Holzkohlen ein Gasgemenge von folgender Zusammensetzung:

	Buchenkohle.	Tannenkohle.	Eichenkohle.
Kohlensäure	23,65	15,96	19,58
Kohlenoxyd	15,96	13,62	20,57
Grubengas	11,00	20,32	20,75
Wasserstoff	49,39	50,10	39,10
	100.	100.	100.

Die Bildung dieser Sauerstoff- und Wasserstoff enthaltenden Produkte einzig und allein von einem Gehalt der Holzkohle an diesen beiden Elementen abzuleiten, dürfte wohl nicht richtig sein, da ohne Zweifel die in der Kohle eingeschlossene Luft und das Wasser zum Theil wenigstens jene bedingen.

Die absolute Heizkraft der Holzkohle ist, die des reinen Kohlenstoffs = 1 gesetzt, bei lufttrockner = 0,84, bei völlig getrockneter = 0,96. Ihre specifische Heizkraft lässt sich schwer bestimmen, da das spec. Gewicht der Kohlen nicht hinlänglich genau bekannt ist.

Unter Rothkohle (charbon roux) versteht man eine braunschwarze Holzkohle, welche durch eine Zersetzung des Holzes bei schwacher Hitze sich bildet, wobei das Holz 60—70 p. C. verliert. Man gewinnt sie in gusseisernen Kästen, welche durch heisse Wasserdämpfe erhitzt werden.

Ihre chemische Zusammensetzung ist zwar nicht genau untersucht, doch ist es klar, dass man bei ihrer Erzeugung weniger Verlust an Kohlenstoff und Wasserstoff erleidet, als bei vollständiger Verkohlung.

Torf.

Der Torf ist eine umgewandelte Pflanzensubstanz neuerer Bildung, und da dieselbe mit dem Boden gemengt sich absetzte, so ist die Wirksamkeit des Torfs und die Aschenmenge, welche er beim Verbrennen giebt, sehr verschieden.

Die besseren Torfarten geben eine intensive und lange anhaltende Hitze, und eignen sich zu allen Arten Flammenfeuerung, namentlich zu offenen Glüh- und Schweissfeuern, sind aber ihrer geringen Festigkeit wegen in Schachtöfen nicht zu gebrauchen.

Lufttrockner Torf enthält mehr Wasser als Holz, nämlich 25—50 p. C. Die rein organische Substanz besteht aus ungefähr 60 p. C. Kohlenstoff, 6 p. C. Wasserstoff und 34 p. C. Sauerstoff, unterscheidet sich also durch grösseren Kohlenstoffgehalt von der Holzfaser.

Die Asche variirt von 1—30 p. C., und ist von der Holzasche durch das Fehlen der kohlensauren Alkalien sehr verschieden. Kalkerde, Thonerde, Eisenoxyd, Kieselsäure, Phosphorsäure sind ihre Hauptbestandtheile.

Braun- und Steinkohlen.

Diese beiden Arten fossiler Brennstoffe lassen sich nur geognostisch trennen, insofern man unter Braunkohlen alle solche versteht, welche jünger als die Kreide sind. Sie führen aber

den Namen Kohle sehr mit Unrecht, da sie gleich dem Holz und Torf aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (nebst einer kleinen Menge Stickstoff) bestehen. Selbst abgesehen von den Aschenbestandtheilen, ist aber ihre Zusammensetzung sehr variabel, der Kohlenstoffgehalt liegt zwischen 60 und 90 p. C., und obwohl die Braunkohlen in der Regel als Maximum nur 70 p. C. enthalten, so giebt es doch Varietäten beider Kohlenarten von gleicher Zusammensetzung.

Die organische Substanz unterscheidet sich wesentlich von der Holzfaser, und man kann sich, gestützt auf die vorhandenen Untersuchungen, vorstellen, dass sie aus letzterer entstanden sei durch Abscheidung von Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, und den Elementen des Wassers.

Die Braunkohlen enthalten frischgefördert bis zu 50 p. C., lufttrocken noch bis zu 30 p. C. Wasser. Die Aschenmenge beträgt bei den besseren Sorten 1—10 p. C., steigt aber bei sehr erdigen Kohlen auf 60 p. C. Ihre Bestandtheile sind im Allgemeinen die der Torfasche.

Von der Anwendung der Braunkohle bei metallurgischen Operationen gilt das beim Torf Gesagte, allein die sogenannte Pechkohle, welche den Steinkohlen am nächsten steht, ist in neuerer Zeit mit grossem Vortheil in Flamm- und Schweissöfen benutzt worden.

Die Steinkohlen sind nach ihrem Verhalten in der Hitze Sand-, Sinter- und Backkohlen, und zwar sind sie um so backender, je grösser das Verhältniss des Wasserstoffs zum Sauerstoff in ihnen ist, so wie überhaupt die Backkohlen die grösste Menge Kohlenstoff enthalten. Sie liefern 0,25 bis 25,0 p. C. Asche von ähnlicher Natur wie die Braunkohlen. Ihr Wassergehalt ist geringer, und erreicht höchstens 12 p. C.

Die absolute Heizkraft der Steinkohlen, bezogen auf die des reinen Kohlenstoffs, ergiebt sich aus zahlreichen Versuchen von Berthier und Karsten, wonach sie 21—31 Th. Blei reduciren, zu 0,62 bis 0,92, und ist bei

Sandkohle im Mittel = 0,79
Sinterkohle „ „ = 0,82
Backkohle „ „ = 0,85

Da das spec. Gewicht der Steinkohle im Mittel etwa = 1,3 sein möchte, so ist ihre spec. Heizkraft = 1,13.

Die Verbrennungstemperatur der Steinkohlen ist nach Scheerers Berechnung 2160° bis 2220°.

Braun- und Steinkohlen zeigen ein ähnliches Verhalten in der Hitze, doch sind bis jetzt nur bei letzteren die Zersetzungsprodukte von grösserer Wichtigkeit. Gleich wie beim Holze erhält man tropfbarflüssige Produkte, nämlich theils einen Theer, der eigenthümliche Stoffe, wie z. B. Naphthalin, enthält, und eine durch Ammoniakgehalt alkalische wässerige Flüssigkeit, so wie gasförmige, welche bei den Backkohlen durch einen wesentlichen Gehalt an ölbildendem Gas zur Gasbeleuchtung tauglich werden.

Die zurückbleibende Kohle führt den Namen Koak. Die Koaks der Backkohlen, deren organische Masse schmilzt, hat das poröse metallisch glänzende Ansehen, welches jeder Kohle aus schmelzenden organischen Körpern eigen ist.

Die Verkoakung von Stückkohlen erfolgt in Meilern oder Haufen, seltener in Oefen. Die Ausbeute an Koaks, durch die Zusammensetzung und den Aschengehalt bedingt, ist durchaus nicht so constant, wie bei der Holzkohle, die Erfahrung lehrt nur, dass sie bei Sandkohlen 60, bei Sinterkohlen 65, bei Backkohlen 70 p. C. im Durchschnitt beträgt.

Da die Steinkohlen fast allgemein etwas Schwefeleisen enthalten, so wird beim Verkoaken der Schwefel zum grossen Theil verflüchtigt, daher der Name Abschwefeln für diesen Prozess. Die Koaks enthalten zuweilen bis 10 p. C. Wasser, gewöhnlich jedoch viel weniger; ihr Aschengehalt beträgt, wenn sie bei Hüttenprozessen gebraucht werden sollen, höchstens 5 p. C. Ihre absolute Heizkraft liegt zwischen 0,85 und 0,92, während die specifische im Mittel = 0,4 ist.

Den Steinkohlen sehr nahe steht der Anthracit, dessen Anwendung jedoch nur hie und da (z. B. in Wales, in den vereinigten Staaten) stattfindet. Er enthält (nach Abzug der Asche) ungefähr 90 — 98 p. C. Kohlenstoff, und ausserdem Wasserstoff, Sauerstoff (einige Anthracite sollen keinen Sauerstoff enthalten) und Stickstoff.

Gasförmige Brennstoffe.

Zwar sind überall brennbare Gase, welche sich aus dem Brennmaterial bilden, bei der Anwendung desselben wirksam,

und oft selbst ausschliesslich, wie in Flammöfen, allein erst in neuerer Zeit hat man versucht, Brennstoffe, zumal von geringerer Qualität, durch Erhitzen bei beschränktem Luftzutritt zu zersetzen, und die entwickelten brennbaren Gase mittelst atmosphärischer Luft zu verbrennen. Insbesondere ist dieser Gegenstand für metallurgische Zwecke verfolgt worden, seit Faber du Faur die Gichtgase der Eisenhohöfen nützlich anwenden lehrte. Die Betrachtung, dass beim Verkohlen roher Brennstoffe viel Kohlenstoff und sämmtlicher Wasserstoff nutzlos verloren geht, dass geringere Qualitäten, Abgänge etc. gar nicht benutzt werden können, musste nothwendig die Idee anregen, jedes, auch das schlechteste Brennmaterial, durch eine Art trockner Destillation oder beschränkter Verbrennung zu zersetzen, um neben der Kohle noch Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und Wasserstoffgas zu erhalten.

Erst seit wenigen Jahren versucht, ist diese Anwendung der Gase natürlich noch weit entfernt, vollkommen zu sein. Die Construktion der zur Gasbildung nöthigen Oefen lässt noch viel zu wünschen übrig. Das Fortreissen der Asche im Gasstrome, die Schwierigkeit, die Gase gleichmässig zu erzeugen, ihr Hervordringen und Explosionen zu verhindern, ihr Gehalt an Wasserdampf und manche anderen Umstände sind noch in Betracht zu ziehen, ehe genau festgestellt werden kann, welchen Brennwerth ein Gas besitzt. Ist seine Zusammensetzung bekannt, so ergiebt sich die zu seiner Verbrennung erforderliche Luftmenge, wenn man weiss, dass

1 Vol. Kohlenoxyd	+ ½ Vol. Sauerstoff	= 1 Vol. Kohlensäure.
1 „ Grubengas	+ 2 „ „	= 1 „ „
1 „ Oelbild. Gas	+ 3 „ „	= 2 „ „
1 „ Wasserstoffgas	+ ½ „ „	= 1 „ Wasserdampf.

Nach den vorhandenen Untersuchungen, die indessen noch erweitert werden müssen, enthalten 100 Vol. des Gases

	von Holz	Torf
Kohlenoxyd	20—30	22
Wasserstoff	10—20	6—9.

Ausserdem ist wohl immer eine gewisse Menge Kohlenwasserstoff (Grubengas) vorhanden, worauf indessen die Untersuchung nicht Rücksicht genommen hat.

Die nicht brennbaren Bestandtheile der Gase bestehen in allen Fällen aus Kohlensäure und Stickgas (Wasserdampf).

Wenn man berechnet, wie viel Sauerstoff dem Gewichte nach solche Gase zur Verbrennung bedürfen, so lässt sich ihre absolute Heizkraft berechnen. Verglichen mit der des Kohlenstoffs, ist sie nach Scheerer*) für Holzgas im Mittel = 0,13, für Torfgas 0,092. Die specifische Heizkraft würde bei jenem = 0,000169, bei diesem = 0,00012 sein, so dass sie mithin sehr gering ist. Die Verbrennungstemperatur würde resp. 1712° und 1525° betragen.

B. Specieller Theil.

EISEN.

Es giebt nur einen Weg, chemisch reines Eisen zu erhalten, nämlich die Reduktion von künstlich dargestelltem reinem Eisenoxyd in Wasserstoffgas. Es bildet alsdann ein schwarzes Pulver, welches, wenn die Temperatur bei der Reduktion möglichst niedrig war, pyrophorisch ist, während starke Hitze eine graue schwammige Masse liefert. Die Methoden, das Metall im compakten Zustande darzustellen, geben ein mit Spuren von Kohle und Kiesel verunreinigtes Eisen. Dahin gehört das Zusammenschmelzen von bester Stabeisenfeile oder von fein zerschnittenem dünnen Drath mit etwa $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Eisenoxyd in einem feuerfesten Tiegel im Gebläseofen, wobei das Gemisch mit einer Decke von metallfreiem Glas versehen wird.

Die Eigenschaften eines solchen geschmolzenen möglichst reinen Eisens sind noch wenig untersucht. Es hat eine sehr weisse Farbe, ist sehr zähe und weich, und soll ein spec. Gew. = 7,844 besitzen. Es schmilzt schwerer als gewöhnliches Stabeisen, und scheint im regulären System zu krystallisiren, denn obgleich man Krystalle noch nicht beobachtet hat, so ist doch seine Spaltbarkeit parallel den Flächen des Würfels.

*) Unter Annahme der von Dulong gegebenen Bestimmungen, und nach Anbringung einer Correktion wegen der latenten Wärme des Wasserdampfs, da dieser im Ofen nicht condensirt wird.

Das Stabeisen oder das im Grossen dargestellte metallische Eisen muss im Allgemeinen in seinem Verhalten dem absolut reinen Eisen nahe stehen, da es nur geringe Mengen Kohle, Kiesel u. s. w. enthält.

Die Farbe des Stabeisens ist grau in verschiedenen Nüancen (eisenschwarz ist eine unrichtige Bezeichnung, da sie sich auf die mit Oxydoxydul bedeckte Oberfläche bezieht).

Die Textur ist nicht leicht zu beurtheilen, da beim Eisen wie überhaupt bei allen geschmeidigen Körpern von einer eigentlichen Bruchfläche kaum die Rede sein kann. Deshalb sind Textur und Bruch bei einer und derselben Stabeisensorte verschieden, je nachdem man dieselbe in Gestalt dicker oder dünner Stäbe oder gar von Draht beobachtet, und die Bruchfläche ist stets eine Zerreissungsfläche. Je weniger das Stabeisen durch äusseren Druck (Hämmern, Walzen) verdichtet ist, um so körniger erscheint seine Masse, während sie im entgegengesetzten Fall hakig, zackig oder sehnig erscheint. Soll daher die Textur zur Beurtheilung verschiedener Stabeisensorten dienen, so müssen dieselben in Stäben von gleichem Queerschnitt und von möglichst gleichartiger mechanischer Behandlung verglichen werden.

Da das Stabeisen bei seiner Darstellung nicht eigentlich flüssig war, sondern nur eine gleichsam teigige Masse bildete, so hängt seine Qualität sehr von der gleichförmigen Textur ab, die sich auf der Zerreissungsfläche der Stäbe ausprägt. Eine Aenderung der Textur erfährt das Stabeisen nicht blos durch Erhitzen und Ablöschen in Wasser, sondern, wie es scheint, selbst durch lange dauernden oder sich oft wiederholenden äusseren Druck, wie die Erfahrungen an Kettenseilen und Eisenbahntheilen beweisen. Es wird in diesen Fällen körnig und minder fest.

Die Festigkeit des Stabeisens ist für seine Anwendung von grösster Wichtigkeit. Erfahrungsmässig tragen Stäbe von geringerem Queerschnitt verhältnissmässig grössere Lasten als dickere, dem sonst allgemein gültigen Gesetze entgegen. In der Form von dünnem Draht zeigt daher das Eisen die grösste Festigkeit. Die in neuerer Zeit auf Veranlassung der hannöverschen Regierung angestellten Versuche, bei welchen Stäbe von gleicher Länge und von 0,5 Quadratzoll Queerschnitt an-

gewandt wurden, beweisen, dass die Festigkeit zwischen 54000 und 66000 ℔ auf einen Quadratzoll Oberfläche schwankt, und dass geschmiedetes Stabeisen etwas fester ist als gewalztes*). Jene Werthe bewegen sich übrigens um den schon von Karsten aus älteren Versuchen abgeleiteten, wonach ein Eisenstab von 1 Quadratzoll Queerschnitt erst bei einer Belastung von 58000 ℔ zerreisst.

Festigkeit und Weichheit bedingen die Geschmeidigkeit eines Metalls, welche beim Eisen sehr gross ist, wenn es auch von Silber und Gold hierin übertroffen wird. Die Beimischung gewisser fremder Stoffe, insbesondere selbst sehr kleiner Mengen Schwefel und Phosphor, heben die Geschmeidigkeit auf (vgl. den späteren Abschnitt von der chemischen Natur des Stabeisens).

Das specifische Gewicht variirt, wie überhaupt bei den Metallen, je nach ihrer Zusammenpressung; es liegt beim Stabeisen zwischen 7,36 und 7,9, und ist bei guten Sorten in der Regel nahe 7,6. In feinem Draht erreicht es sein Maximum. Das Stabeisen ist jener Mittelzahl nach ein wenig leichter als Stahl, und entschieden schwerer als Roheisen, indem nach Karsten hier folgende Mittelwerthe anzunehmen sind:

1 Kubikfuss Stahl = 522 ℔; 1 Kubikzoll = 9,66 Loth.
1 „ Stabeisen = 514 „ 1 „ = 9,52 „
1 „ Roheisen = 475 „ 1 „ = 8,75 „

Gleich der Festigkeit ist die Ausdehnung, welche das Stabeisen durch die Wärme erleidet, bei seiner Anwendung von Wichtigkeit. Nach Hällström beträgt die lineare Ausdehnung von 0 bis 100° $\frac{1}{894}$, nach Dulong und Petit aber $\frac{1}{864}$, und nach den älteren Versuchen von Rinmann verlängert sich ein rothglühender Eisenstab beim Weissglühen um $\frac{3}{560}$, von 20° bis zum Weissglühen aber um $\frac{7}{560}$. Das Eisen besitzt, gleich Platin und Gold, unter den Metallen verhältnissmässig geringe Ausdehnsamkeit.

Das Verhalten des Eisens in der Hitze übt auf seine Bearbeitung grossen Einfluss aus. Als unedles Metall hat es grosse Neigung sich zu oxydiren, so dass es nicht gelingt, die Bildung von oxydirtem Eisen auf der Oberfläche zu ver-

*) Studien des Göttinger Vereins bergm. Freunde, Bd. 4. S. [illegible].

hindern, während andererseits die Berührung mit glühenden Kohlen nicht minder verändernd wirkt. Mit steigender Temperatur nimmt seine Weichheit zu, und in der Weissglühhitze (Schweisshitze) lässt es sich schweissen, d. h. getrennte Massen vereinigen sich durch äussere Gewalt (Hämmern, Pressen) zu einem homogenen Ganzen. Diese beim Platin wiederkehrende wichtige Eigenschaft beruht darauf, dass das Metall schon weit unterhalb seines Schmelzpunkts erweicht, gleichsam plastisch wird*). Bei dieser Temperatur tritt aber, durch den Luftstrom des Gebläses befördert, eine Oxydation der Oberfläche ein, indem sich der sogenannte Hammerschlag (Glühspahn, Schmiedesinter) bildet, Eisenoxydoxydul, welcher schmilzt und vom Eisen abtropft. Wird das weissglühende Eisen von der Luft getroffen, so verbrennen einzelne Theile unter Funkensprühen mit lebhaftem Glanz, dieselbe Verbindung bildend. In der hohen Temperatur von Sefström's Gebläseofen schmilzt Stabeisen, was früher bezweifelt wurde**).

In trockner Luft und in luftfreiem Wasser erhält sich das Eisen unverändert. In feuchter Luft und unter lufthaltigem Wasser oxydirt es sich, indem sich seine Oberfläche mit gelbbraunem Rost bedeckt, zu dessen Bildung aber die Kohlensäure der Luft wesentlich beiträgt. Wenigstens enthält er neben Eisenoxydhydrat etwas Kohlensäure, wahrscheinlich wohl in Folge ursprünglicher Bildung von kohlensaurem Eisenoxydul, welches sich aber schnell zersetzt. Die Anwesenheit von Salzen befördert das Rosten; Alkalien, Fette und Harzüberzüge, auch galvanischer Contakt mit elektropositiven Metallen, z. B. Zink, verhindern es.

In der Glühhitze zersetzt es das Wasser, und während sich Oxydoxydul bildet, entwickelt sich ein mehr oder minder reines Wasserstoffgas.

---

*) Nach Schafhäutl soll reines Eisen nicht schweissbar sein, und diese Eigenschaft des Stabeisens auf dem Kieselgehalt beruhen. Nach ihm lassen sich Eisenstäbe nur dann schweissen, wenn sie mit freier Kieselsäure in Berührung sind, wobei sich ein Eisenoxydoxydulsilikat bildet; nicht aber, wenn sie frei oder auf einer Unterlage von Schlacken geglüht werden, in welchem Fall sie verbrennen.

**) Schafhäutl glaubt, dass die Schmelzbarkeit in diesem Fall durch den Kohlen- und Kieselgehalt bedingt werde, und dass reines Eisen im Gebläseofen nicht schmelze.

Reines Eisen löst sich in Säuren vollständig auf, indem Chlorwasserstoffsäure, verdünnte Schwefel- oder Salpetersäure die Bildung von Oxydulsalzen zur Folge haben, concentrirte aber Oxydsalze erzeugen. Das Verhalten des Stabeisens zu den Säuren s. in dem späteren Abschnitt: Chemische Natur des Stabeisens.

Das Atomgewicht oder Aequivalent des Eisens ist = 350,53. Es wird mit Fe bezeichnet.

Das Eisen verbindet sich mit dem Sauerstoff in drei verschiedenen Verhältnissen, = 1 : $1\frac{1}{2}$: 3, und bildet

Eisenoxydul, $\dot{Fe}$,

Eisenoxyd, $\overset{\cdots}{\bar{Fe}}$,

Eisensäure, $\overset{\cdots}{Fe}$.

Eisenoxydul ist für sich nicht bekannt, da es sich sehr rasch oxydirt. Fällt man eine luftfreie Auflösung eines reinen Eisenoxydulsalzes mit Kali, so erhält man einen weissen Niederschlag von Eisenoxydulhydrat, der aber sehr schnell grün und schwarz und endlich braun wird, indem sich zuerst Oxydoxydul, und dann Oxydhydrat bildet. Eisenoxydul gehört zu den stärkeren Basen unter den Metalloxyden, und seine Verbindungen sind isomorph mit denen des Manganoxyduls, des Kobalt- Nickel- Zinkoxyds, der Kalk- und Talkerde. Es besteht aus 77,8 Eisen und 22,2 Sauerstoff.

Eisenoxyd bildet den Eisenglanz (Rotheisenstein), welcher mit dem Chromoxyd und der Thonerde isomorph ist, indem die gemeinsame Form ein Rhomboeder mit Endkantenwinkeln von $85\frac{1}{2}$° bis 86° ist. Künstlich darstellbar durch Erhitzen von salpetersaurem oder basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, oder durch Glühen von Eisenvitriol mit Salpeter und Auslaugen mit Wasser, oder endlich durch Erhitzen des Hydrats. Im krystallinischen Zustande schwarz, ist es im amorphen braun oder roth in den verschiedensten Nüancen. Colcothar, Caput mortuum, Englischroth, Polirroth, Blutstein, Röthel sind seine technischen Bezeichnungen. In der Hitze ist es unveränderlich und feuerbeständig; die natürlichen und künstlichen Sublimate von Eisenglanz entstehen durch die Wirkung von Wasserdämpfen auf das flüchtige Chlorid. In Säuren löst es sich, obwohl schwer, mit rothgelber Farbe auf, und Glasflüsse färbt es ebenso.

Das Eisenoxyd besteht aus 70,03 Eisen und 29,97 Sauerstoff.

Mit dem Wasser verbindet es sich zu mehreren Hydraten. Der Göthit (Lepidokrokit) ist = $\ddot{F}e\dot{H}$; der gewöhnliche Brauneisenstein (braune Glaskopf) = $\ddot{F}e^2\dot{H}^3$, und durch Fällung von Eisenoxydauflösungen mittelst Alkali erhält man ein alkalihaltiges noch wasserreicheres braunes Hydrat.

Das Eisenoxyd, obwohl es sich mit den Säuren verbindet, ist eine schwache Basis, und treibt beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien Kohlensäure aus.

Eisenoxydoxydul ist eine Verbindung, $\dot{F}e\ddot{F}e$, aus 31,04 Eisenoxydul und 68,96 Eisenoxyd, oder aus 72,44 Eisen und 27,56 Sauerstoff zusammengesetzt, welche als Magneteisen natürlich vorkommt, und sich bei der Oxydation des Metalls in der Hitze durch die Luft oder Wasserdampf bildet. In Krystallen erhält man es zuweilen beim Rösten von Spatheisensteinen, wenn die Temperatur zu hoch steigt, und die Masse hie und da zu schmelzen anfängt. Auch anderweitig kann es künstlich dargestellt werden. Mit einer zur vollständigen Auflösung nicht hinreichenden Menge Chlorwasserstoffsäure digerirt, hinterlässt es Eisenoxyd, während Oxydul sich auflöst. Wird seine bei Luftausschluss bereitete Auflösung in der Säure mit kohlensaurem Kalk gesättigt, so fällt gleichfalls nur Eisenoxyd nieder.

Der schon früher erwähnte Hammerschlag ist ein Eisenoxydoxydul, welches da, wo es das Eisen berührte, reicher an Oxydul, an der Aussenfläche aber reicher an Oxyd ist.

Eisensäure. Wenn man Eisenfeile oder Eisenoxyd mit Kali und Salpeter glüht und mit Wasser auslaugt, oder wenn man Roheisen in Kalilauge taucht, Platin aber in Salpetersäure, und beide Metalle ausserhalb der Flüssigkeit in leitende Verbindung setzt, so erhält man eine intensiv rothe Auflösung von eisensaurem Kali, aus der sich die Säure jedoch nicht abscheiden lässt, da sie sogleich in Eisenoxyd und Sauerstoff zerfällt.

Schwefeleisen. Beide Körper verbinden sich leicht mit einander in mehrfachen Verhältnissen.

Zunächst kennt man zwei Subsulfurete, Fe^8S (Achtelsulfuret) und Fe^2S (Halbsulfuret), von denen vielleicht das letztere zuweilen bei Schmelzprozessen sich bildet.

Eisensulfuret, FeS oder $\overset{\prime}{Fe}$, aus 63,6 Eisen und 36,4 Schwefel bestehend, bildet sich, wenn man dünnes Eisenblech mit Schwefel glüht, so dass die Masse nicht schmilzt; nach dem Erkalten löst es sich als gelbe krystallinische Rinde vom Blech ab. Es giebt mit Säuren reines Schwefelwasserstoffgas ohne Schwefelabsatz. Im amorphen Zustande fällt es aus Eisensalzen durch Schwefelalkalien mit dunkelgrünschwarzer Farbe nieder. Es scheint in der Natur nicht für sich vorzukommen, bildet aber einen Bestandtheil des Magnetkieses, Berthierits, Kobellits, der Fahlerze, vieler Zinkblenden u. s. w. Ausserdem findet man es in den meisten Kupfer- und Bleisteinen.

Eisensesquisulfuret, Fe^2S^3 oder $\overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}}$, aus 53,79 Eisen und 46,21 Schwefel bestehend, bildet sich durch Erhitzen von Eisenoxyd in Schwefelwasserstoffgas bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur. Es ist ein an der Luft sich leicht oxydirendes gelblichgraues Pulver, welches sich in Säuren mit Hinterlassung von Bisulfuret auflöst, und beim Glühen unter Verlust von fast $\frac{1}{4}$ seines Schwefelgehalts in die dem Magnetkies entsprechende Verbindung übergeht. Es macht einen Bestandtheil des Kupferkieses, Buntkupfererzes und mancher Kupfersteine aus.

Magnetkies ist eine Verbindung von 60,44 Eisen und 39,56 Schwefel, die man als $\overset{\prime}{Fe}{}^{5}\,\overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}}$ betrachten muss. Es ist dies dasjenige Schwefeleisen, welches sich immer bildet, wenn man Schwefel und Eisen in der Glühhitze zusammenschmilzt, oder wenn man eine stark glühende Eisenstange in Schwefel taucht, oder endlich durch Glühen vom Sesqui- und Bisulfuret.

Eisenbisulfuret, FeS^2 oder $\overset{\prime\prime}{Fe}$, = 46,61 Eisen und 53,39 Schwefel, ist eine dimorphe Verbindung, den Schwefel-(Eisen)kies und den Speerkies bildend, gleichwie es einen Bestandtheil des mit letzterem isomorphen Arsenikkieses ausmacht. Künstlich darstellbar durch gelindes Erhitzen der vorhergehenden Schwefelungsstufen mit Schwefel in verschlossenen Gefässen. Setzt man Krystalle von Eisenoxyd, Magneteisen oder Spatheisenstein zwischen 100° und der Glühhitze einem Strom von Schwefelwasserstoffgas aus, so verwandeln sie sich mit Beibehaltung der Form in Bisulfuret. Es wird nur von starken Säuren angegriffen. In verschlossenen Gefässen geglüht, ver-

liert es $\frac{3}{7}$ seines Schwefels, und wird zu der dem Magnetkies entsprechenden Verbindung.

Phosphoreisen. Eine Verbindung beider Körper entsteht auf trocknem Wege durch Reduktion von phosphorsaurem Eisenoxyd mittelst Kohle, oder wenn man Eisenfeile, Knochenasche, Kieselsäure und Kohle stark glüht. Es bildet eine spröde Masse vom Ansehen des Eisens, löst sich in schmelzendem Roheisen leicht auf, macht dasselbe leicht- und dünnflüssiger, aber zugleich spröde. Bleibt es im Stabeisen, so ist dieses kaltbrüchig.

Arsenikeisen. In der Natur scheint dasselbe als zwei verschiedene Verbindungen $Fe\,As$ und $Fe^4\,As^3$ vorzukommen. Ausserdem bildet die erstere mit $\overset{''}{Fe}$ den Arsenikkies. Durch Erhitzen von Eisenfeile mit Arsenik erhält man $Fe^2\,As$ als weisse sehr spröde Masse. Arsenikeisen kommt in manchem Roheisen vor.

Schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol). Durch Erhitzen von verdünnter Schwefelsäure mit einem Ueberschuss von Eisen, und Abdampfen zur Krystallisation erhält man dies Salz in blaugrünen zwei- und eingliedrigen Krystallen, welche 7 At. Wasser enthalten (25,91 Eisenoxydul, 28,80 Schwefelsäure und 45,30 Wasser).

Zur Darstellung im Grossen dient der im Stein- und Braunkohlengebirge fein vertheilte Schwefelkies, welcher sich an der Luft leicht oxydirt. Zu grossen Haufen aufgeschüttet, wird die thonige oder kohlige Masse lange Zeit der Einwirkung der Luft überlassen, der Regen durchdringt sie, und es fliesst eine unreine Vitriolauflösung von der geneigten Sohle in einen Sumpf, aus welchem sie nach der Klärung in Pfannen gebracht und zum Krystallisiren abgedampft wird. Auch röstet man an einigen Orten Schwefelkies, gewinnt einen Theil des Schwefels, und benutzt die Rückstände (Abbrände) auf Vitriol. In Goslar benutzt man den alten Mann aus dem Rammelsberg, laugt ihn mit Wasser aus, und kocht die Lauge in bleiernen Pfannen ein. In allen Fällen enthält die Mutterlauge noch andere schwefelsaure Salze, besonders von Thonerde, daher sie zuweilen auf Alaun verarbeitet wird. Der käufliche Eisenvitriol ist niemals rein; die grüne oder gelbgrüne Farbe seiner Krystalle rührt von einem Gehalt an basisch schwefelsaurem Eisenoxyd

her, welches beim Auflösen in Wasser zurückbleibt. Zuweilen ist er auch kupfer- und zinkhaltig.

Der Eisenvitriol oxydirt sich in fester Form gleichwie in Auflösung an der Luft sehr bald, indem sich ein gelbbraunes basisch schwefelsaures Eisenoxyd bildet. Erhitzt, wird er unter Verlust des Wassers weiss, und dann, wenn die Luft hinzutritt, roth, indem er gleichfalls in jene Verbindung übergeht, die beim Glühen ihre Säure abgiebt und Eisenoxyd zurücklässt. Er löst sich in 1,43 Th. kalten, und in 0,3 Th. kochenden Wassers auf.

Eisenerze.

So zahlreich auch die Mineralien sind, in denen Eisen enthalten ist, so qualificiren sich doch nur wenige zu Eisenerzen, wozu nicht blos ein Vorkommen in grösseren Massen, sondern auch eine gewisse Zusammensetzung gehört, in die keine schwierig abzuscheidende oder auf die Qualität des Eisens nachtheilig wirkende Stoffe eingehen. Es sind daher vorzugsweise nur die natürlichen Eisenoxyde und das Oxydulcarbonat, welche als Eisenerze (Eisensteine) anzusehen sind.

1. **Magneteisenstein**, das natürliche Oxydoxydul, $\dot{F}e\,\ddot{F}e$, besonders auf Lagern im krystallinischen Schiefergebirge vorkommend, und in der Regel von Quarz, Kalkspath, Schwerspath, Flussspath, Hornblende, Feldspath, Granat, Chlorit begleitet. Er gehört zu den besten Eisenerzen, falls er nicht mit Schwefelkies gemengt ist. Eisengehalt im reinen Zustande = 72,41 p.Ct.

2. **Eisenglanz** und **Rotheisenstein**, d. h. Eisenoxyd, $\ddot{F}e$, jener den krystallinischen, dieser den amorphen Zustand darstellend. Beide Erze kommen auf Gängen und Lagern vor, und insbesondere bildet der Rotheisenstein, begleitet von Quarz, Kalkspath und Schwerspath, mächtige Lager, deren Erz oft nichts weiter ist, als eine dichte Masse von Quarz oder Kalkspath, innig durchdrungen von der Substanz des Eisenoxyds. Auf ähnliche Weise ist dasselbe ganzen Gesteinsmassen beigemengt, wie z. B. Grünsteinen und Hypersthenfels, die man dann, je nach ihrem Reichthum an Eisen, entweder als wahren Eisenstein oder doch als gute Zuschläge behandelt. Eisengehalt des reinsten Erzes = 70,03 p.Ct.

Mit Thon (Thonerdesilikat) gemengt, wie dies in den sedimentären Bildungen vorkommt, bildet das Eisenoxyd den rothen Thoneisenstein von sehr verschiedenem Eisengehalt.

Brauneisenstein, d. h. Eisenoxydhydrat, nämlich theils $\ddot{Fe}\dot{H}$, theils $\ddot{Fe}^2\dot{H}^3$; durch Oxydation und Aufnahme von Wasser meist aus kohlensaurem Eisenoxydul oder Schwefeleisen entstanden und dann am reinsten, wenn er sich noch an dem Ort seiner Bildung vorfindet. Findet man ihn hingegen lagerartig abgesetzt, so sind ihm Kalk, Thon, Quarzsand innig beigemengt. Eine solche thonige Abänderung ist der Gelbeisenstein. Ueberhaupt ist Eisenoxydhydrat der allgemeine färbende Stoff geschichteter Gesteine, seien sie Sandstein-, Kalk-, Thon-, oder Mergelbildungen. Der Eisengehalt der reinen Verbindungen beträgt 60 bis 62 p. Ct.

Raseneisenstein (Wiesenerz, Sumpferz) ist eine sehr junge Bildung von Eisenoxydhydrat, ein Absatz eisenhaltiger Gewässer bei Gegenwart und unter Mitwirkung von Pflanzenstoffen; auf Wiesen, in Sümpfen, Torfmooren, auf dem Grunde von Seen u. s. w. Er zeichnet sich durch einen Gehalt an phosphorsaurem Eisenoxyd aus, enthält zugleich huminsaures (quellsaures und quellsatzsaures) Eisenoxyd, und ist stets mit Quarzsand mehr oder weniger gemengt. Es ist dies das Eisenerz niederer Gegenden, wie z. B. der norddeutschen Ebene und des südlichen Schwedens. Auf das aus ihm dargestellte Eisen hat der Phosphorgehalt besonderen Einfluss.

Spatheisenstein ist das natürliche kohlensaure Eisenoxydul, $\dot{Fe}\ddot{C}$, in welchem aber immer ein Theil der Basis durch Manganoxydul, oft auch durch kleine Mengen Kalkerde und Talkerde vertreten wird. Er ist ein Hauptbestandtheil erzführender Gänge der älteren Schiefer- und Grauwackenbildung, und wird von vielfachen Blei- und Kupfererzen, von Quarz, Kalkspath, Flussspath, Schwerspath etc. begleitet. Zuweilen bildet er aber auch sehr mächtige Lager, ganze Berge (Erzberg in Steiermark). Sehr häufig findet man ihn in Brauneisenstein verwandelt, und zwar an einer und derselben Lokalität (Weiss- und Braunerze).

Die Substanz des Spatheisensteins ist in jüngeren Formationen oft mit Thon gemengt, so wie mit dem aus seiner Zer-

setzung hervorgegangenen Eisenoxydhydrat. Solche Gemenge sind die Sphärosiderite der Steinkohlenbildung und des Lias, die in England das überwiegende Material für die Eisenproduktion liefern.

Der Eisengehalt des reinen kohlensauren Eisenoxyduls würde 48 p. Ct. betragen, ist indessen, schon wegen des Mangangehalts selbst im reinen Spatheisenstein immer niedriger.

Eisensilikate spielen eine mehr untergeordnete Rolle, wie z. B. die Bohnerze der Juraformation; die eisenreichen Chlorite, Granaten, der Lievrit, Hisingerit, Chamoisit etc.

Ausser diesen eigentlichen Eisenerzen verdienen aber auch diejenigen Mineralien die Aufmerksamkeit des Hüttenmannes, welche, obwohl oft reich an Eisen, dennoch nicht zum Verschmelzen geeignet sind, sondern im Gegentheil, wenn sie als Begleiter von Eisenerzen vorkommen, sehr ungern gesehen werden, da sie die Qualität des Eisens sehr verschlechtern. Dies sind die Schwefelverbindungen (Schwefelkies, Magnetkies), die Schwefelarsenikverbindungen (Arsenikkies), die Phosphate und Arseniate (Vivianit, Grüneisenstein, Skorodit etc.).

Die Reduction der Eisenerze und ihre Produkte.

Die im Vorigen aufgeführten Eisenerze sind im Wesentlichen Eisenoxyd, begleitet theils von Kieselsäure, theils von Erden, wie Kalkerde, Talkerde, Thonerde, und von Manganoxydul. Denn Magneteisen verhält sich bei der Reduction wie Eisenoxyd, und der Spatheisenstein wird gleichfalls in der Hitze, besonders wenn man ihn zuvor röstet, zu Oxydoxydul oder Oxyd. Die Darstellung des Eisens besteht also in einer Reduktion des Eisenoxyds mittelst Kohle und kohlenhaltiger Gase (Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff), wobei zu gleicher Zeit die Kieselsäure mit den Erden und dem Manganoxydul eine flüssige Verbindung, die Schlacke, bildet.

Allein dieser Reduktionsprozess erzeugt nicht, wie dies bei den übrigen Metallen der Fall ist, regulinisches Metall, sondern das Verschmelzen der Eisenerze liefert eine Verbindung von Eisen mit Kohle, das Roheisen, welche zugleich kleine Mengen Kiesel, Mangan, selbst Schwefel, Phosphor und

Arsenik enthält. Sie ist durch ihre leichte Schmelzbarkeit ausgezeichnet, und wird einer besondern Operation (Frischprozess, Puddlingsprozess) unterworfen, wodurch sie von dem bei weitem grössten Theil der Kohle und der übrigen Stoffe befreit und in Stabeisen verwandelt wird.

Obgleich es möglich ist, aus Eisenerzen direkt Stabeisen zu erhalten, und in früheren Zeiten dies in der That ausschliesslich der Fall war, so vereinigen sich doch mehrere Umstände, welche eine solche Eisengewinnung unvortheilhaft machen, und die im Folgenden angedeutet werden sollen.

Das Roheisen.

Ehe der Schmelzprozess der Eisenerze beschrieben werden kann, ist es nothwendig, die Eigenschaften und die chemische Natur des Roheisens kennen zu lernen.

Dass das Roheisen ausser dem Eisen wesentlich Kohle enthält, wurde zuerst von T. Bergman erwiesen, und Guyton-Morveau zeigte, dass Stabeisen durch Glühen mit Diamantpulver sich in Roheisen verwandelt. Glüht man Stabeisen unter einer Decke von Kohlenpulver, so verändert es seine Eigenschaften gänzlich und wird zu Stahl, oder wenn Schmelzung eintritt, selbst zu Roheisen.

Die Verbindung des Eisens mit Kohlenstoff erfolgt theils direkt, bei Anwendung fester Kohle, obwohl, wenn der flüssige Zustand nicht eintritt, nur oberflächlich, theils und ganz vorzüglich durch gewisse gasförmige Kohlenstoffverbindungen, wie Kohlenoxydgas oder Kohlenwasserstoffgas. Jenes, welches die Eisenoxyde in minder hohen Temperaturen reducirt, wird durch Eisen in starker Glühhitze unter Bildung von Kohlensäure zersetzt, letzteres hinterlässt reines Wasserstoffgas. Da diese Gase sich sowohl im Schacht des Hohofens in reichlichem Maasse vorfinden, und das durch die Reduktion des Oxyds entstandene Eisen in hohem Grade porös ist, so durchdringen sie dasselbe, und veranlassen die Bildung von Roheisen, welches in Folge leichterer Schmelzbarkeit bald eine homogene flüssige Masse bildet. Allein auch beim Glühen von Stabeisen in Kohlenpulver sind sie es hauptsächlich, welche den Cementstahl bilden, da sie sich, wie früher angeführt wurde, aus Kohlen in der Hitze immer entwickeln. (Vgl. Cementstahl).

Die physikalischen Kennzeichen gleichwie die chemische Beschaffenheit bedingen den Unterschied zwischen weissem und grauem Roheisen. Da das erstere, wie sich später ergeben wird, im reinen Zustande eine feste chemische Verbindung ist, so tritt es dann auch stets mit den nämlichen Eigenschaften auf, während das graue Roheisen als ein Gemenge die verschiedensten Varietäten zeigt, ausserdem aber auch Gemenge beider Roheisenarten unter sich producirt werden, welche man in der Praxis, je nachdem darin das weisse oder graue überwiegt, dem einen oder dem andern zurechnet.

Das weisse Roheisen im reinsten Zustande, führt den Namen Spiegeleisen, weil es lebhaft glänzende Bruchflächen zeigt. Es besitzt eine sehr deutliche krystallinische Struktur (die einzelnen Individuen scheinen zwei- und eingliedrige Prismen von 112° zu sein. Andere geben 120° an. Ich habe Winkel von 116° und von 130—131° gemessen.), einen grossblättrigen Bruch, silberweisse Farbe, ist sehr spröde, so dass es sich pulvern lässt, und härter als der härteste Stahl. Sein spec. Gewicht ist = 7,6 (grösser als das des grauen Roheisens). Es ist dies das Roheisen mit dem grössten Kohlenstoffgehalt, und seine Zusammensetzung lässt sich mit $Fe^4 C$ bezeichnen *).

Dieses Carburet löst im geschmolzenen Zustande Eisen in jedem Verhältniss auf, und hieraus entstehen die zahlreichen Abänderungen des weissen Roheisens, welche allmälig in den weissen Stahl übergehen. Sie unterscheiden sich von der reinen Verbindung, dem Spiegeleisen, durch den Bruch, welcher nicht mehr grossblättrig ist, sondern vom Strahligen ins Körnige übergeht und durch die mehr bläulich-weisse Farbe. Je rascher das Erkalten solcher Gemenge erfolgt ist, um so inniger sind sie. Hierher gehört das grelle Roheisen, die blumigen und lukigen Flossen.

Ein Gemenge von weissem und grauem Roheisen ist das halbirte Roheisen, welches man darstellt, um die Vorzüge beider Hauptarten zu vereinigen.

Das weisse Roheisen ist leichter schmelzbar als

*) Genauer führt ein Kohlenstoffgehalt von 5,93 p.C. als beobachtetes Maximum zu $Fe^{37} C^8$, d. h. fast genau zu einer Verbindung $= Fe^5 C + Fe^4 C$.

das graue, kommt aber niemals in so dünnen Fluss wie dieses.

Wird weisses Roheisen geschmolzen und rasch abgekühlt, so behält es seine Farbe, Textur, Härte und Sprödigkeit; erkaltet es dagegen langsam, so scheidet sich ein Theil des chemisch gebundenen Kohlenstoffs als Graphit krystallinisch aus, und es verwandelt sich hierdurch in graues Roheisen, welches mithin stets ein Gemenge von Kohleneisen und Kohle ist, und in dem Maasse als der Kohlengehalt abnimmt, in den grauen (weichen) Stahl übergeht.

Wird umgekehrt graues Roheisen nach dem Schmelzen langsam abgekühlt, so bleibt es unverändert; erkaltet es dagegen rasch, so verwandelt es sich (mehr oder weniger vollständig) in weisses Roheisen.

In der Praxis erhält man im letzteren Fall nie Spiegeleisen, wie leicht einzusehen, sondern immer ein halbirtes Roheisen. Aber Eingiessen des flüssigen grauen Roheisens in Wasser, in kalte oder nasse Formen, bedingt stets die Bildung des weissen Roheisens, und als Folge davon tritt Härte und Sprödigkeit der Masse ein. Dünne Theile von Gusswaaren, so wie die Ränder grösserer Stücke, werden daher in der Regel weiss.

Dieses wichtige Verhalten des Roheisens gründet sich auf die öfter wiederkehrende Erscheinung, dass eine chemische Verbindung sich theilweise zersetzt und ein Bestandtheil sich partiell absondert, wenn sie längere Zeit im flüssigen Zustande sich befindet, so dass jener Zeit findet, seinem Streben nach Krystallisation folgen zu können. Doch dürften beim Roheisen auch Schwefel, Phosphor und Kiesel von wesentlichem Einfluss auf seine Veränderung und ihr Einfluss durch Versuche genauer zu ermitteln sein. Auch ist die Erfahrung von Wichtigkeit, dass man aus geschmolzenem weissem Roheisen nur dann graues erhält, wenn die Temperatur bis über den Schmelzpunkt hinaus erhöht wurde.

Der Unterschied zwischen weissem und grauem Roheisen liegt also nicht etwa in dem verschiedenen Gehalt an Kohle, da im Gegentheil das Spiegeleisen die grösste Menge enthält, sondern er liegt in dem Verbindungszustand der Kohle. Im weissen Roheisen ist sämmtliche Kohle mit dem Eisen chemisch verbunden, in dem

grauen ist ein Theil Kohle an Eisen chemisch gebunden, ein anderer liegt als Graphit in freier mechanischer Vertheilung in der Masse des Kohleneisens. Diese wichtigen Thatsachen verdankt man den Untersuchungen Karsten's.

Es können daher zwei Roheisenarten genau dieselbe Menge Kohle enthalten und dabei doch sehr verschieden sein.

Auf keine Weise treten die Verschiedenheiten beider Roheisenarten deutlicher hervor, als in ihrem Verhalten zu Säuren, unter denen eine mässig concentrirte Chlorwasserstoffsäure am passendsten ist.

Löst man Roheisen in Chlorwasserstoffsäure oder in verdünnter Schwefelsäure auf, so bildet sich Eisenchlorür oder schwefelsaures Eisenoxydul unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Dies letztere ist aber durchaus nicht rein, sondern besitzt einen eigenthümlichen Geruch. Leitet man es durch concentrirte Schwefelsäure, so nimmt diese einen mit dem Gase verflüchtigten Körper auf, welcher sich bei ihrer Verdünnung mit Wasser als eine dickflüssige, grüne, ölartige Substanz von durchdringendem Geruch abscheidet, die zwar noch nicht genau untersucht ist, aber ein dem Steinöl ähnlicher Kohlenwasserstoff zu sein scheint. Die absorbirende Kraft der Schwefelsäure, wodurch das Wasserstoffgas geruchlos wird, dauert indess nicht lange; die Säure färbt sich roth und zersetzt jene Substanz, während schweflige Säure frei wird *).

Es ergiebt sich hieraus, dass Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Schwefelsäure das Kohleneisen so zersetzen, dass der chemisch gebundene Kohlenstoff sich mit einem Theil Wasserstoff zu einem flüchtigen Körper verbindet.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst in der Hitze weisses Roheisen vollständig, graues unter Abscheidung des ganzen Graphitgehalts auf. Hier wird also der chemisch verbundene Kohlenstoff ganz und gar fortgeführt **).

---

*) Ein Theil dieses ölartigen Körpers scheidet sich schon beim Auflösen des Eisens auf der Oberfläche der angewandten Säure ab.

**) Wenn einige Untersucher auch aus weissem Roheisen ein wenig Graphit erhalten haben, so liegt dies wohl darin, dass beim Erkalten grösserer Massen die Bildung desselben nie ganz zu vermeiden ist.

Verdünnte Säuren äussern auf das Roheisen eine etwas andere Wirkung. Sie scheiden nämlich aus dem weissen, gleich wie aus dem grauen, aus letzterem neben Graphit, eine schwarze kohlige Substanz ab, welche magnetisch ist, und beim Verglimmen an der Luft Eisenoxyd *) hinterlässt. Es scheint eine durch die Wirkung jener Säuren hervorgebrachte Verbindung von Eisen mit viel Kohle zu sein, welche aber wohl nicht in dem Roheisen präexistirt. Längere Behandlung mit der Säure verändert aber die Natur dieses Körpers augenscheinlich; er wird braun (besonders leicht bei Anwendung von Salpetersäure), ist frei von Eisen, in Kalilauge mit dunkelbrauner Farbe auflöslich, verglimmt sehr leicht an der Luft, erhitzt sich, wenn er im luftleeren Raum getrocknet worden, beim Zutreten von Luft bis zum Verbrennen, und enthält ausser Kohlenstoff jedenfalls noch Wasserstoff und Sauerstoff (bei Anwendung von Salpetersäure auch Stickstoff).

Es steht also so viel fest, dass nur das graue Roheisen freie ungebundene Kohle als Graphit enthält, welche beim Auflösen in verdünnten Säuren sich ihrer ganzen Menge nach abscheidet; dass aber der chemisch gebundene Kohlenstoff beider Roheisenarten an der erfolgenden Zersetzung Theil nimmt, indem er theils eine gasförmige, theils eine starre Verbindung bildet, die jedoch beide leicht veränderlich sind **).

Karsten hat die Bemerkung gemacht, dass der Kohlenstoffgehalt in dicken Roheisenmassen ungleich ist, selbst bei äusserlich gleicher Beschaffenheit des Eisens. In Gussstücken, deren Aussenseite möglichst langsam erkaltet war, enthielt der Kern eine geringere absolute Menge Kohle, aber eine grössere relative Menge Graphit, als die der Oberfläche zunächst liegende Masse. Noch grösser wird der Unterschied natürlich, wenn das Gussstück nach aussen schneller sich abkühlt, wie z. B. harte Walzen, die in eisernen Kapseln gegossen werden, und deren äussere Theile zu weissem Roheisen werden, welches kohlenstoffreicher ist, als die innere Masse einschliesst.

*) Nach Karsten 82 bis 84 p. C.

**) Schafhäutl behauptet, man könne auf dem Bruch von grauem Roheisen niemals Graphit wahrnehmen, und die glänzenden Blättchen seien Krystallflächen. Uebrigens giebt er zu, dass es beim Auflösen in Säuren Graphit zurücklasse.

lich ihres Graphitgehalts. Um zu bestimmten Zahlen zu gelangen, wurde graues Roheisen geschmolzen und in eine eiserne Form gegossen. Die Untersuchung ergab:

	Gesammtmenge des Kohlenstoffs.		Chemisch gebundener K.	Graphit.
das Roheisen vor dem Umschmelzen	4,0281	=	0,7812	3,2469
der äussere weisse stahlharte Theil	5,0929	=	5,0929	—
der innere graue und weiche Theil	3,8047	=	0,6106	3,1941

Analysen von Roheisen. Mit Uebergehung früherer Arbeiten, welche auf die Bestimmung der relativen Menge des freien und des gebundenen Kohlenstoffs keine Rücksicht nehmen, führen wir nur die neueren Analysen von Karsten*), Bodemann**) und Bromeis***) an.

A. Weisses Roheisen.

(Bei Holzkohlen erblasen.)

1. Spiegeleisen von Lohhütte bei Müsen; aus Spatheisenstein. Karsten.

2. Spiegeleisen von Hammhütte (Sayn-Altenkirchen); aus Spath- und Brauneisenstein. Derselbe.

3. Spiegeleisen, den blumigen Flossen sich nähernd, von Saynerhütte bei Koblenz; aus Spatheisenstein. Derselbe.

4. Spiegeleisen von Mägdesprung am Harz, aus Spatheisenstein. C. Bromeis.

5. Weisses Roheisen, nicht ganz Spiegeleisen, von Lohhütte. Karsten.

6. Blumige Flossen aus Steiermark. Derselbe.

7. Weisses Roheisen von Malapane in Oberschlesien, aus Brauneisenstein mit heissem Winde und sehr gaarem Gange. Derselbe.

8. Weisses Roheisen von Hammhütte, bei möglichst gaarem Gang. Derselbe.

9. Gaares weisses Roheisen von Mägdesprung, aus Spatheisenstein und Frischschlacken. C. Bromeis.

10. Grelles Roheisen, ebendaher. Derselbe.

11. Ordinaires weisses Roheisen, desgl. Derselbe.

*) Eisenhüttenkunde. 3te Aufl. Bd. I. S. 592.

**) Poggend. Ann. Bd. 55. S. 485.

***) Berg- u. hüttenmänn. Zeitung. 1842. S. 788. 790., auch Lieb. und Wöhlers Ann. Bd. 43. S. 241.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Specif. Gewicht	7,6582	?	?	7,649	?	?
Chem. gebundener Kohlenstoff	5,8000	5,1400	5,1117	3,100 } 3,82	5,4114	4,9221
Graphit . . .	—	—	—	0,720	—	—
Kiesel . . .	0,5240	0,5565	?	0,169	0,3667	?
Schwefel. . .	Spur	0,0020	0,0010	0,054	Spur	0,0178
Phosphor . .	?	0,0800	?	0,048	Spur	?
Kupfer . . .	0,1468	—	?	0,078	0,1795	Spur
Mangan . . .	4,6628	4,4960	?	6,949	4,2448	?

	7.	8.	9.	10.	11.
Specif. Gewicht	7,5854	?	7,685	7,78	7,637
Chem. gebundener Kohlenstoff	4,1209	2,910	2,908 } 3,458	2,518 } 3,018	1,514 } 2,554
Graphit . . .	—	—	0,550	0,500	1,040
Kiesel. . . .	?	0,001	0,314	0,326	0,246
Schwefel. . .	0,0257	0,010	Spur	Spur	0,052
Phosphor . .	?	0,080	0,415	0,395	0,181
Kupfer . . .	?	—	0,144	0,112	0,064
Mangan . . .	?	1,790	5,336	3,274	3,722

Anmerk. Das Fragezeichen bedeutet, dass der betreffende Werth nicht aufgesucht wurde.

Bromeis hat hiernach in einem sehr charakteristischen Spiegeleisen fast $\frac{3}{4}$ p. C. Graphit gefunden, was den anderweitigen Erfahrungen entgegen ist. Sonderbarer Weise ist dieser Graphitgehalt sogar grösser, als in anderen weniger charakteristischen weissen Roheisenarten. Es muss weiteren Untersuchungen überlassen bleiben, diese Angabe zu bestätigen.

Ausserdem ist aber in der eben angeführten Analyse der geringere Kohlenstoffgehalt überhaupt sehr eigenthümlich. Denn während in den Analysen 1. und 2. Kohle und Eisen (Mangan), abgesehen von den kleinen Mengen der übrigen elektronegativen Stoffe in dem Atomverhältniss von 1 : 4 etwa stehen, ist dasselbe in der Analyse 3 = 1 : 6,7, und selbst, wenn man den als Graphit bezeichneten Kohlenstoff dem übrigen hinzurechnet, würden auf 1 Atom Kohlenstoff doch noch mehr als 5 At. Eisen kommen. Es ist mithin noch zu ermitteln, ob das

Spiegeleisen, bei gleicher äusserer Beschaffenheit, eine so veränderliche Zusammensetzung haben kann.

Bei der Schwierigkeit, Roheisen genau zu zerlegen, darf man nicht unbedingt annehmen, dass Körper, wie Aluminium, Calcium u. s. w., die zuweilen angegeben werden, wesentlich sind. Vielleicht sind Spuren von eingeschlossener Schlacke der Grund ihres Vorkommens.

Schafhäutl will 4 p. C. Arsenik und sogar etwas Stickstoff in weissem Roheisen von Alais gefunden haben. Wie weit die erstere Angabe, die nicht wahrscheinlich ist, sich bestätigen werde, muss ferneren Versuchen vorbehalten bleiben.

Ganz neuerlich hat Marchand durch ausführliche Versuche erwiesen, dass Roheisen keinen Stickstoff, wenigstens nicht über 0,02 p. C. enthält *).

B. Graues Roheisen.

a. Mit grösserem Gehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff; Gemenge von weissem und grauem Roheisen (halbirtes Roheisen).

1. Halbirtes Roheisen von Königshütte am Harz; bei kaltem Winde erblasen. Bodemann.
2. Graues Roheisen von Hammhütte, aus 14 Th. Spatheisenstein und 9 Th. Brauneisenstein erblasen. Karsten.
3. Weissgraues, sehr sprödes Roheisen von Firmy, Departement Aveyron. Berthier.

	1.	2.	3.
Chem. gebundener Kohlenstoff	2,78	2,08	1,00
Graphit	1,99	2,38	0,18
Kiesel	0,71	1,31	1,30
Schwefel	Spur	Spur	3,75 (?)
Phosphor	1,23	0,08	0,38
Mangan	Spur	7,42	—

b. Mit grösserem Graphitgehalt. Vollkommen graues Roheisen.

1. Sehr graues Roheisen von Lerbach am Harz, bei kaltem Winde erblasen. Bodemann.

*) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 49. S. 351.

2. Eben solches von dort, bei heissem Winde erblasen. Derselbe.

3. Gaares graues Roheisen von Königshütte vom Harz, bei heissem Winde erblasen. Derselbe.

4. Graues Roheisen von Königshütte in Oberschlesien; aus Brauneisenstein mit Koaks bei kaltem Winde erblasen. Spec. Gew. = 7,0697. Karsten.

5. Graues Roheisen von Mägdesprung am Harz, aus Sphärosiderit, Roth- und Brauneisenstein. Spec. Gew. = 7,0358. C. Bromeis.

6. Graues Roheisen von Calder in England. Bestes Gusseisen. Berthier.

7. Desgl. von Clyde. Derselbe.

8. Graues Roheisen von Malapane, aus Brauneisenstein, bei heissem Winde erblasen. Sp. G. = 7,0306. Karsten.

9. Graues Roheisen von Vietz in der Neumark; aus Wiesenerzen, bei kaltem Winde und sehr gaarem Gange. Sp. Gew. = 7,1288. Derselbe.

10. Eben solches, bei heissem Winde. Sp. Gew. 7,0568. Ders.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Chem. geb. Kohlenst.	0,48	0,95	1,44	0,572	0,930	1,20	0,4	0,6825	0,9544	0,7616
Graphit .	3,85	3,48	2,71	3,043	2,340	1,40	1,8	2,9100	2,7277	2,7449
Kiesel . .	0,79	1,91	3,21	0,572	3,367	1,53	2,8	0,6828	1,2072	1,4754
Schwefel	Spur	Sp.	Sp.	0,0027	0,060	0,85	1,4	0,0132	0,0081	0,0072
Phosphor	1,22	1,68	1,22	?	0,143	0,39	1,8	2,1797	?	?
Mangan .	Spur	Sp.	Sp.	?	1,227	0,50	?	?	?	?

Berthiers Analysen dürften wohl nicht genau sein, da z. B. ein so hoher Schwefelgehalt, nach Karstens Erfahrungen, das Eisen ganz untauglich machen würde.

Frühere Versuche von Karsten gaben in grauem Roheisen von der Saynerhütte (a.) aus Brauneisenstein, von der Widdersteiner Hütte im Siegenschen (b.) aus Braun- und Spatheisenstein, von Malapane in Oberschlesien (c.), aus Sphärosiderit; von der Königshütte daselbst, aus Braunerzen bei hitzigem Gang (d.) und bei weniger hitzigem (e.):

	a.	b.	c.	d.	e.
Chem. gebundener Kohlenstoff	0,89	1,03	0,75	0,58	0,95
Graphit	3,71	3,62	3,15	2,57	2,70

Auch L. Svanberg untersuchte neuerlich mehrere nordamerikanische Roheisenarten, gab aber nicht die relativen Mengen der Kohle an. (Anteckningar om Norra Americas Fristaters Jernställverkning af E. G. Danielson. Stockholm 1845. p. 91. Auszugsweise in Berzelius's Jahresbericht. XXVI. S. 198.)

1. Aus Erzen von Juniata. 2. von Long-Mine, Orange Co., New-York; 3. Salisbury, Connecticut; 4. Hohofen der Lehigh Jron Company; 5. Eisenberg in Missouri; 6. Columbia-Anthracit-Hohofen in Denville.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kohle	2,8913	2,8909	3,0529	4,4064	5,3617	6,4797
Kiesel . . .	0,8293	1,9042	1,3442	1,0350	1,0948	1,9607
Schwefel . .	0,0052	0,0044	0,0028	0,0600	0,0170	0,0023
Phosphor . .	0,1592	0,0272	0,1224	0,0017	0,1806	1,4591
Kupfer . . .	Spur	—	0,0101	0,0154 *)	0,0235	—

Sämmtliche Eisen sind als „Gusseisen“ bezeichnet, daher schwerlich weisses Roheisen darunter mitbegriffen sein kann, obwohl der hohe Kohlengehalt der letzten Nummern das Maximum im Spiegeleisen erreicht und selbst übertrifft.

Da das graue Roheisen, abgesehen von dem Graphit, auf 1 Atom Kohlenstoff 24 bis 36 At. Eisen enthält, so kann man es schwerlich als eine chemische Verbindung betrachten, sondern muss glauben, dass es ein Gemenge von Kohleneisen und Eisen sei, und wenn sich zuweilen aus grauem Roheisen Krystalle ausscheiden, welche sichtbar die Form regulärer Oktaëder haben, so ist dies vielleicht ein nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetztes Carburet, obwohl es an Versuchen in dieser Beziehung fehlt.

Eigenschaften des Roheisens im Allgemeinen. Farbe, Textur und Härte sind beim Roheisen sehr verschieden; je heller, um so härter ist es; das graue R. ist körnig, blättrig (manches schottische R.). Die Festigkeit des grauen Roheisens ist grösser als die des weissen (vgl. den späteren Abschnitt über die Wirkung des heissen Windes auf die Qualität des R.).

Das specifische Gewicht beider Arten ist verschieden. Graues Roheisen ist leichter, im Durchschnitt etwa = 7,1, während

*) Ausserdem sind 0,0406 Aluminium und 0,0045 Calcium angegeben.

weisses ungefähr 7,6 wiegt. 1 Kubikfuss von jenem würde mithin 468 ℔, von diesem 500 ℔ wiegen*).

Die Ausdehnung, welche das Roheisen durch die Wärme erfährt, scheint grösser als die des Stabeisens zu sein, da sie (die lineare A.) nach Rinmann bis zur Rothglühhitze $\frac{7}{560}$, bis zur Weissglühhitze $\frac{12}{560}$ betragen soll.

Verhalten des Roheisens in der Hitze. Schon vorher wurde angeführt, dass weisses R. etwas leichter schmilzt als graues, aber nicht so dünnflüssig wird wie dieses. Wirft man kaltes Roheisen in flüssiges, so sinkt es unter**), während stark erhitztes darauf schwimmt. Dies beweist, dass das Maximum der Ausdehnung vor dem Schmelzen eintritt. Zugleich macht diese Eigenschaft das R. zu Gusswaaren sehr geeignet, insofern es in den Formen sich ausdehnt, und diese vollständig ausfüllt, ehe es sich wiederum und zwar stärker zusammenzieht (Schwinden des R.). Die Grösse dieser Zusammenziehung beträgt bei weissem R. 2 bis 2,5 p. C., bei grauem 1,5 p. C.

Im stark glühenden Zustande einem Luftstrom ausgesetzt, verliert das R. einen Theil Kohle, wird stahl- oder stabeisenartig, und bekleidet sich mit einer Decke von Oxydoxydul. Weisses oxydirt sich stärker, wird weich, körnig und stahlartig.

Da weisses Roheisen durch langsame Abkühlung in graues übergeht, so kann man Gusswaaren aus solchem durch Glühen in einer Umgebung von schlechten Wärmeleitern (Kohlenpulver, Knochenasche) weich machen, überhaupt ihre Sprödigkeit und Härte vermindern. Diese Operation heisst Adouciren (Tempern), und ist beim Stahl von grösserer Wichtigkeit.

Der Graphit. Die in allem grauen R. mechanisch ausgeschiedene Kohle stimmt in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften ganz mit dem natürlichen Graphit überein, daher sie auch den Namen Hohofengraphit (Eisenschaum, Gaarschaum) führt. Früher hielt man ihn für eine Verbindung von Eisen und Kohlenstoff, allein Karstens Versuche und

*) Karsten nimmt für Roheisen überhaupt im Durchschnitt 475 Pfd. an.

**) Hiermit stehen einige Versuche im Widerspruch, wonach kaltes graues Roheisen in den meisten Fällen auf geschmolzenem schwimmt (Marx im Journ. f. prakt. Chem. Bd. 22. S. 138).

die Analysen von natürlichem Graphit haben gezeigt, dass er oft nur sehr wenig Eisen als zufällige Beimengung enthält.

Nach Schafhäutl bildet sich Graphit, wenn Puddlingschlacke (ein basisches Eisenoxydulsilikat) über Kohlenpulver fliesst, wobei eine Gassentwicklung stattfindet, und zeigt sich auch an Stellen, wo die Schlacke mit der Kohle nicht in direkte Berührung kam.

Wöhrle stellte durch Auflösen von grauem Roheisen in Säure Graphit dar, und fand, dass wenn derselbe nach wiederholtem Schmelzen mit reinem und kohlensaurem Kali und mit Salpeter, mit Chlorwasserstoffsäure gekocht und ausgewaschen wurde, er beim Verbrennen 2,6 p. C. Kieselsäure hinterliess, entsprechend 1,2 p. C. Kiesel, weshalb er, wohl mit Unrecht, glaubt, der Graphit sei eine Verbindung von Kiesel und Kohlenstoff *).

Auch Schafhäutl hat eine ähnliche Ansicht aufgestellt **). Nach seiner Angabe verwandelt sich der Graphit durch Fluorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Fluorkiesel in eine helle, fleckige Masse; wird er unter einer Muffel verbrannt, so führt der Luftzug viel Kieselsäure fort. Mit Salpeter erhitzt, verbrennt er sehr heftig, während er von kohlensaurem Alkali in der Glühhitze ruhig und vollkommen zersetzt wird. Zur Analyse wurde er vorher mit Salpetersäure und sodann mit Kalilauge digerirt, und der Kohlenstoffgehalt durch Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali ermittelt.

Aus Graphit in papierdicken elastischen Blättchen von dunkelbläulicher Farbe wurde erhalten:

Eisen	14,47	durch Säure und Alkali ausgezogen.
Kieselsäure	7,62	
Kiesel	3,07	
Kohlenstoff	70,34	
	95,50	

Hiernach müsste er Sauerstoff enthalten, und Schafhäutl nimmt in der That an, dass Eisen und Kieselsäure als $\dot{F}e^3 \dddot{S}i$ vorhanden seien, während er den Rest als ein Carburet von Kiesel betrachtet.

*) Lehrbuch der Probir- und Hüttenkunde. 2te Ausg. Bd. 2. S. 19.
**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 19. S. 159.

Sehr glänzender Graphit in Blättchen von der Dicke der Goldblättchen verändert durch die Behandlung mit Säuren und Alkalien sein Ansehen nicht, und enthielt:

Eisen	9,50
Kiesel	4,03
Kohlenstoff	85,45
	99,98

Wenn man nach demselben Beobachter Graphit mit concentrirter Schwefelsäure und sodann mit Salpetersäure erhitzt, so schwillt er sehr auf, und verbrennt dann mit Zurücklassung von Kieselsäure und etwas Eisenoxyd. Wird die Behandlung mit den Säuren mehrmals wiederholt, so verschwindet er ganz, und die klare saure Flüssigkeit wird von Ammoniak in weissen Flocken gefällt.

Auch Marchand hat gefunden, dass natürlicher Graphit, nach dem Kochen mit Schwefelsäure, wobei sich schweflige und Kohlensäure entwickeln, und nach dem Auswaschen mit Wasser sein Ansehen zwar nicht ändert, aber Schwefel (oder Schwefelsäure) enthält, beim Erhitzen stark aufschwillt, saure Dämpfe entwickelt, und in eine lockere graue Masse sich verwandelt *).

Nach dem Vorstehenden verdient der Graphit eine erneuerte Untersuchung, obwohl es wahrscheinlich ist, dass Kiesel und Eisen ihm nicht wesentlich angehören.

Ausser Eisen und Kohle enthält das Roheisen stets noch andere Stoffe, wie die angeführten Analysen zeigen. Es sind insbesondere Kiesel, Schwefel, Phosphor, Arsenik, Kupfer, Mangan und noch einige andere. Sie sind ohne Zweifel mit einer gewissen Menge Eisen in Verbindung, d. h. als Schwefeleisen, Phosphoreisen, Kieseleisen etc. darin enthalten, und üben einen wesentlichen Einfluss auf die Beschaffenheit und das Verhalten des Roheisens, gleichwie des hieraus dargestellten Stabeisens aus, wenn auch die Art ihrer Wirkung noch nicht für jeden einzelnen hinreichend bekannt ist.

Kiesel. Jedes Roheisen enthält eine gewisse Menge Kiesel, welcher sich in der hohen Temperatur durch Reduktion der Kieselsäure gebildet hat. Die Menge ist sehr veränder-

*) A. a. O. Bd. 35. S. 230.

lich. Bei weissem Roheisen beträgt sie 0,1 bis 0,5 p. C. Viel grösser ist sie im grauen Roheisen, eine Folge der höheren Temperatur bei seiner Bildung, denn hier sinkt sie selten unter 0,5 p. C., ja sie beträgt häufig mehr als 3 p. C. Karsten fand als Maximum 3,46 p. C. Deshalb ist auch das bei heissem Winde erblasene Roheisen im Durchschnitt um 0,3 p. C. reicher an Kiesel, als das unter sonst gleichen Umständen mit kaltem Wind erblasene.

Im Allgemeinen nimmt man an, dass der Kieselgehalt innerhalb der gewöhnlichen Grenzen keinen nachtheiligen Einfluss auf das Roheisen ausübt, wogegen es bei der Umwandlung in Stabeisen möglichst abgeschieden werden muss, wenn die Festigkeit desselben nicht leiden soll. Ob Boussingault's Behauptung, dass Kiesel reines kohlenfreies Eisen in Stahl verwandeln könne, also dieselbe Wirkung wie die Kohle habe, richtig sei, ist noch nicht erwiesen.

Sehr kieselreiches Eisen bildet sich zuweilen unter besonderen Umständen, ohne dass man ein solches Produkt noch als Roheisen betrachten könnte. Plattner und Kersten haben z. B. eine sogenannte Eisensau untersucht *), welche silberweiss, spröde, blättrig war, an der Luft gelb anlief, ein spec. Gewicht = 7,17 besass, und 8,87 p. C. Kiesel, 0,942 Schwefel, 0,18 Aluminium, 1,89 Kohlenstoff und Spuren von Kupfer und Arsenik enthielt. Dieser Kieselgehalt nähert die Substanz dem von Stromeyer künstlich dargestellten (kohlenhaltigen) Kieseleisen mit grösstem Kieselgehalt (9,3 p. C.).

Schwefel. Auch dieser Bestandtheil fehlt selten einem Roheisen, obgleich er zuweilen so gering ist, dass man seine Menge kaum bestimmen kann. Wohl niemals erreicht er 0,5 p. C., und wenn Berthier in dem Roheisen von Firmy 3,75 p. C. angiebt, so dürfte wohl die Bestimmung zu hoch ausgefallen sein. Koaksroheisen enthält stets etwas mehr Schwefel (0,005 bis 0,08 p. C.) als Holzkohlenroheisen.

Ein Schwefelgehalt macht das Roheisen leichtflüssiger, aber zugleich schneller erstarren, so dass es, noch rothglühend, schon ganz dickflüssig wird. Er ist in Folge dieser leichteren Schmelzbarkeit die Ursache, dass schwefelhaltige Erze, wenn

*) Journal f. prakt. Chemie Bd. 16. S. 190.

sie nicht in sehr starker Hitze verschmolzen werden, gern weisses Roheisen geben.

Man hat die Beobachtung gemacht, dass Spiegeleisen, wenn es mit Schwefel geschmolzen wurde, eine Abscheidung von glanzloser Kohle gab, welche sich sonst wie Graphit verhielt. Der Schwefel scheidet hiernach Kohlenstoff aus seiner Verbindung mit Eisen ab. Fliesst geschmolzenes graues Roheisen über Schwefel, so findet man es unter der Decke von Schwefeleisen in Spiegeleisen verwandelt.

	Das graue Roheisen enthielt:	Das entstandene Spiegeleisen enthielt:
Chemisch gebundene Kohle	0,6253 p. C.	5,4878 p. C.
Graphit	3,3119 „	
Schwefel	0,0286 „	0,4464 „

Hieraus scheint zu folgen, dass, während ein Theil Eisen sich mit Schwefel verbindet, das übrige Eisen sich mit so viel Kohlenstoff chemisch verbindet, als es aufnehmen kann, dass aber, wenn dieser Sättigungspunkt erreicht ist, der Schwefel die Abscheidung von Kohlenstoff bewirkt *). Nicht immer entsteht jedoch durch die Wirkung des Schwefels auf graues Roheisen weisses, sondern zuweilen bleibt es grau, wahrscheinlich eine Folge höherer Temperatur, hat aber dann gleichfalls einen grösseren Kohlenstoffgehalt, wie die folgenden von Karsten angeführten Bestimmungen darthun.

	Angewandtes Roheisen.	Produkt seiner Behandlung mit Schwefel.
Chem. gebundener Kohlenstoff	0,5943	1,1085
Graphit	3,2651	4,5137
	3,8594	5,6222

Während Stabeisenplatten vom Schwefel in der Weissglühhitze augenblicklich durchlöchert werden, sind gusseiserne Gefässe der Zerstörung durch Schwefel nicht unterworfen, was vielleicht nur an der niedrigeren Temperatur liegt, welcher man letztere aussetzen kann.

Da es schwer hält, den Schwefel bei der Verwandlung des Roheisens in Stabeisen vollständig zu entfernen, und schon sehr

---

*) Karsten's Eisenhüttenkunde. Bd. I. S. 427. Vgl. auch die Versuche von Huene im Journ. f. prakt. Chem. Bd. 26. S. 308.

geringe Mengen das Produkt rothbrüchig machen, so vermeidet man die Erzeugung von Roheisen aus Erzen, die reich an Schwefelverbindungen sind.

Selten möchte sich wahres Schwefeleisen als Produkt eines Hohofens zeigen, wie dies bei dem der Friedrich-Augusthütte im Plauenschen Grunde bei Dresden der Fall war. Eine nach dem Abstich des Eisens nachlaufende Masse, stark funkensprühend und hitziger als das hitzigste Roheisen im Fluss, feinkörnig, spröde, auf frischem Bruch dunkelspeisgelb, aber bald anlaufend, enthielt nach Kersten: Schwefel 28,12 p.C., Eisen 70,51, und kleine Mengen Mangan, Kiesel, Chrom und Vanadin *).

Phosphor. Bei der grossen Verbreitung der Phosphorsäure im Mineralreich ist es sehr natürlich, dass alles Roheisen eine gewisse Menge Phosphoreisen enthält. Je grösser dieser Phosphorgehalt, um so leichter schmilzt das Roheisen und um so langsamer erstarrt es, daher ein solches zur Giesserei sich besonders eignet. Weil es aber durch eine grössere Menge Phosphor spröde wird, so muss man in diesem Fall das Erz in starker Hitze zu grauem Roheisen verschmelzen, da der Phosphor gleich dem Schwefel, indem er die Graphitbildung verhindert, zur Entstehung weissen Roheisens Anlass giebt.

Die Grenze, bis zu welcher der Phosphor die Festigkeit des Roheisens noch nicht vermindert, scheint 0,5 p.C. zu sein.

Immer ist der Phosphorgehalt des Roheisens grösser als der des Schwefels, und selbst im Spiegeleisen, welches vielleicht am wenigsten enthält, beträgt er oft 0,1 p.C., steigt im grauen Roheisen auf 1 bis 2 p.C., und beträgt nach Karsten im Wiesenerzroheisen als Maximum 5,6 p.C.

Aus Karstens Versuchen geht hervor, dass der ganze Phosphorgehalt der Erze in das Roheisen übergeht und keine Phosphorsäure in der Schlacke sich vorfindet.

Arsenik. Seitdem Walchner darauf aufmerksam gemacht hat, dass fast alle Eisenerze Arsenik enthalten, darf man auch diesen Bestandtheil im Roheisen allgemein vermuthen, nur möchte seine Menge oft so gering sein, dass sie

---

*) Poggend. Annalen. Bd. 59. S. 121.

sich der Untersuchung entzieht. Karsten fand niemals Arsenik im Roheisen, aber schon Lampadius gab 3,5 p. C. in einem aus arsenikhaltigen Erzen erblasenen Roheisen an, und Wöhler fand es in vier Proben von verschiedenen Hütten. Nach Schafhäutl enthält selbst das beste schwedische Eisen (Stabeisen) Arsenik, und das berühmte englische Low-Mooreisen noch mehr; der Geruch seines Dampfes soll sich beim Schmieden des englischen Gussstahls häufig wahrnehmen lassen. In dem aus arsenikhaltigen Erzen erblasenen Roheisen von Alais, welches übrigens von schlechter Qualität ist, fand Derselbe 2,5 bis 4 p. C. Arsenik.

Ueber den Einfluss des Arseniks auf die Güte des Roheisens sind die Ansichten sehr getheilt; im Allgemeinen macht er es, gleich dem Phosphor, spröder und leichtflüssiger, und Karsten vermuthet, dass das Roheisen dadurch an Festigkeit verliere und kaltbrüchig werden könne.

Von anderen elektronegativen Metallen hat man Vanadin, Molybdän und Titan im Roheisen gefunden, jedoch nur in äusserst kleiner Menge.

Auch Zink findet sich selbst in Roheisen, welches aus zinkischen Erzen erblasen wurde, nur in Spuren, da es flüchtig ist. Doch fand Karsten, dass eisenreicher Galmei im Hohofen ein Roheisen gab, welches, obwohl es nur Spuren von Zink enthielt, doch körnig, sehr weich aber auch sehr mürbe und bröcklich war.

Mangan ist ein sehr gewöhnlicher Bestandtheil des Roheisens, da es sich in sehr vielen Eisenerzen, besonders aber im Spatheisenstein findet, weshalb das aus letzterem erblasene Roheisen 4 bis 7 p. C. Mangan enthält. Der grössere Theil geht übrigens in die Schlacke. Wegen der Leichtflüssigkeit manganhaltiger Beschickungen, veranlasst durch die Schmelzbarkeit des Manganoxydulsilikats, sind solche Roheisen vorzugsweise weisse, obwohl aus denselben Erzen bei höherer Temperatur ein noch manganreicheres graues Roheisen erblasen werden kann. Nicht sowohl der Mangangehalt, als vielmehr die auf den erwähnten Bedingungen beruhende Neigung solcher Erze, weisses Roheisen zu liefern, ist der Grund, dass sie zur Erzeugung von Rohstahl so passend sind.

In keinem Fall ist das Mangan ein wesentlicher Bestand-

theil des Stahls, sondern der Gehalt an Kohle entscheidet. Deshalb vermag es auch an sich nicht, dem Eisen grössere Härte zu verleihen.

Viele Analysen von Roheisen ergeben eine geringe Menge Kupfer, die nie 0,5 p. C. erreicht. Grössere Mengen sollen das Roheisen härter, fester und zäher machen.

Die Schlacken.

Von grossem Einfluss auf den Schmelzprozess ist die Beschaffenheit der gleichzeitig fallenden Schlacken. Ihre Farbe, Schmelzbarkeit und Zusammensetzung ist in hohem Grade verschieden. Eine gute Hohofenschlacke muss den gehörigen Grad von Flüssigkeit in der Hitze haben, und so wenig Eisenoxydul wie möglich enthalten.

Die Mehrzahl der Hohofenschlacken erscheint im amorphen Zustande, theils glasartig durchscheinend, in dünnen Bruchstücken vollkommen durchsichtig, theils undurchsichtig und mehr emailartig. Die Färbung ist sehr manchfaltig; so liefern Holzkohlenhohöfen neben grauem Roheisen bläulich graue, grüne, gelbliche Schlacken; bei weissem Roheisen fallen grüngelbe und braune Schlacken; Koakshohöfen geben gewöhnlich dunkler gefärbte braune, blaue u. s. w. — Bei dem Schmelzgang eines und desselben Ofens ist die Farbe der Schlacken, wie später gezeigt wird, ein Kriterium für jenen.

Viele Hohofenschlacken zeigen eine entschieden krystallinische Textur, indem sie bald strahlig, faserig oder blättrig sind. Wirklich krystallisirte Schlacken sind indessen nicht häufig, was ohne Zweifel darin seinen Grund hat, dass die flüssige Masse zu rasch erstarrt. Aber auch glasige Schlacken werden krystallinisch, wenn man sie längere Zeit flüssig erhält, und möglichst langsam erkalten lässt. Sie zeigen demnach dasselbe Verhalten wie das gewöhnliche Glas, welches sich unter gewissen Umständen entglast, oder durch Glühen in einer Umhüllung schlechter Wärmeleiter zu Reaumürschem Porzellan wird.

Das, was bereits früher (S. 32) über die Zusammensetzung der Schlacken gesagt wurde, findet auch auf die Hohofenschlacken vollkommene Anwendung. Sie sind theils selbstständige chemische Verbindungen, theils Gemenge von solchen,

und zwar gehören die krystallisirten, krystallinischen und zum Theil die amorphen der ersten Art an.

Die Basen der Hohofenschlacken sind vorzüglich Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Manganoxydul und Eisenoxydul, seltener (als Folge schwerspathhaltiger Beschickungen) kommt Baryterde vor; während kleine Mengen von Alkalien und von Schwefelcalcium gewöhnlich vorhanden sind. In den nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzten tritt die Thonerde häufig, wie die Berechnung zu zeigen scheint, als Vertreter der Kieselsäure auf, wie man es auch bei gewissen thonerdehaltigen Mineralien (Augit, Hornblende) anzunehmen pflegt.

Was den Sättigungsgrad betrifft, so variiren die Hohofenschlacken von Trisilikaten bis Singulosilikaten, obwohl die grosse Mehrzahl sich einem mittleren Verhältnisse nähert. Danach ist auch ihr Verhalten zu den Säuren verschieden, insofern die Trisilikate davon wenig angegriffen, Bi- und Singulosilikate aber in der Regel zersetzt werden, wobei man häufig beobachtet, dass sie sich in der Wärme vollständig auflösen, und dass die klare Auflösung bei stärkerem Erhitzen zu einer Gallerte gerinnt.

Es sind sehr zahlreiche Analysen von Hohofenschlacken vorhanden, allein verhältnissmässig nur wenige haben einen grösseren Werth, weil die Umstände, unter denen sie gefallen sind, und die Natur des Roheisens dabei nicht bemerkt wurden. Wenn solche Untersuchungen für den Hohofenprozess von Wichtigkeit sein sollen, so müssen sie mehrfach wiederholt, und mit Rücksicht auf die Natur des Erzes, der Zuschläge und des Roheisens angestellt werden.

Es ist daher im Folgenden nur eine beschränkte Zahl Schlackenanalysen mitgetheilt, und besonders auf solche Rücksicht genommen, deren bestimmte Zusammensetzung von allgemeinerem Interesse ist, wenn man sie mit der gewisser natürlicher Silikate vergleicht.

A. Unkrystallinische Schlacken.

1. Bläulichweiss, emailartig, von Peitz in der Neumark. Karsten.

2. Grün, von rohem Gange, von Eisenerz in Steiermark. Wehrle.

3. Weiss, mit Zeichen krystallinischer Textur, von Gesberg in Schweden. Oengren.

4. Grün, mit Spiegeleisen erblasen, von Lohhütte am Rhein. Berthier.

5. Hellgrün, etwas blasig, emailartig, von Gesberg. Sjögren.

6. Gaare Schlacke von Edsbra in Schweden. Follin.

7. Grün, undurchsichtig, glasig, von Königshütte in Oberschlesien. Karsten.

8. Grün, glasig, mit halbirtem Roheisen gefallen, von Rübeland am Harz. In meinem Laboratorium untersucht.

9. Gaare Schlacke von Hammhütte. Karsten.

10. Rohschlacke ebendaher. Derselbe.

11. Lavendelblau, undurchsichtig, von Königshütte. Derselbe.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kieselsäure	70,12	54,6	58,60	52,8	61,06	58,1
Thonerde	6,23	2,6	6,62	0,4	5,38	5,1
Kalkerde	19,71	10,4	19,35	5,6	19,81	18,0
Talkerde	0,70	1,3	10,46	9,0	7,12	13,3
Manganoxydul	1,40	28,6	2,81	26,2	2,63	4,1
Eisenoxydul	1,45	1,4	1,68	1,4	3,29	1,0
Schwefel u. Verl.	0,37	1,4	—	1,6	—	—
	100.	100.	99,52	97,00	99,29	99,6

	7.	8.	9.	10.	11.
Kieselsäure	54,1	53,79	49,57	37,8	39,60
Thonerde	6,7	13,04	9,00	2,1	12,60
Kalkerde	26,9	25,67	—	—	42,85
Talkerde	—	0,57	15,15	8,6	—
Manganoxydul	11,6	2,20	25,84	29,2	4,30
Eisenoxydul	0,2	2,44	0,14	21,5	—
Schwefel u. Verl.	0,5	—	0,30	0,8	0,65
	100.	97,71	100.	100.	100.

Die vorstehenden Analysen sind nach dem Verhältniss des Sauerstoffs zwischen den Basen und der Kieselsäure geordnet. Dasselbe ist in:

	$\dot{R}$: $\ddot{Al}$: $\ddot{Si}$	$\dot{R}+\ddot{Al}$: $\ddot{Si}$
1.	= 6,5 : 2,92 : 36,43	= 1 : 4,0
2.	= 10,18 : 1,21 : 28,37	= 1 : 2,6

3. = 10,46 : 3,09 : 29,47 = 1 : 2,5
4. = 11,31 : 0,18 : 26,43 = 1 : 2,3
5. = 9,65 : 2,51 : 30,71 = 1 : 2,17
6. = 11,48 : 2,38 : 30,18 = 1 : 2,17
7. = 10,29 : 3,13 : 28,11 = 1 : 2,09
8. = 8,11 : 6,09 : 27,94 = 1 : 2,0
9. = 11,75 : 4,20 : 25,75 = 1 : 1,6
10. = 14,69 : 0,98 : 19,64 = 1 : 1,25
11. = 13,15 : 5,88 : 20,57 = 1 : 1,08

Hiernach würden die angeführten Hohofenschlacken grösstentheils Gemenge von Bi- und Trisilikaten und von Bi- und Singulosilikaten sein.

B. Krystallinische und krystallisirte Schlacken.

Wenn auch nicht behauptet werden darf, dass der gute Gang eines Schmelzprozesses stets durch Schlacken von bestimmter Zusammensetzung bezeichnet werde, weil, wie schon erwähnt, der Zustand vollkommener Flüssigkeit und eine langsame Abkühlung für die Bildung krystallinischer Schlacken nothwendige Bedingungen sind, und aus einem für gewöhnlich amorphen Gemenge sich unter günstigen Umständen eine krystallinische Bildung absondern kann, so haben doch Erzeugnisse dieser Art ein höheres Interesse wegen ihrer Beziehung zu den natürlichen Silikaten des Mineralreiches, denen sie ähnlich, zuweilen selbst gleich sind. Leider gelingt es nur selten, ihre Krystallform genau zu bestimmen.

Mit dem Namen Kieselschmelz hat F. Koch*) schon vor längerer Zeit eine auf mehreren Hütten des Harzes sich bildende krystallisirte Hohofenschlacke bezeichnet, und ihre Form und Zusammensetzung näher untersucht. Die Krystalle gehören dem zweigliedrigen (rhombischen) Systeme an, und lassen sich auf ein Rhombenoktaeder als Grundform zurückführen, dessen Flächen gegen die Axe c unter 19° 28′ geneigt sind.

Die Krystalle sind Combinationen von a:b:∞c, mit Winkeln von 120° und 60°, und von a:c:∞b; tritt b:c:∞a auf,

---

*) Beiträge zur Kenntniss krystallinischer Hüttenprodukte. Göttingen 1822.

und sind sie in der Richtung von b verlängert, so bilden sie Prismen von 109° 28′; oder wenn a:b:∞c, b:∞a:∞c und die Endfläche sich combiniren, so erscheinen reguläre sechsseitige Prismen oder Tafeln.

Hierher gehört ohne Zweifel auch eine Hohofenschlacke von Ilsenburg am Harz, welche mit grauem Roheisen bei Holzkohlen erblasen ist. Sie ist zwar gewöhnlich glasig, von grauer oder bläulicher Farbe, wird aber durch langsame Abkühlung steinig und graugelb, und lässt dann sechsseitige Tafeln mit abgestumpften Endkanten erkennen.

Die Analyse des Kieselschmelzes rührt von Koch, die der Ilsenburger Schlacke*) von Dr. Wolcott Gibbs her.

	Kieselschmelz.	Ilsenburger Schlacke.		
				Sauerstoff.
Kieselsäure	57,82	59,65		31,0
Thonerde	6,91	5,51		2,58
Kalkerde	26,11	27,79	7,90	9,12
Talkerde	3,96	1,09	0,42	
Eisenoxydul	0,18	2,64	0,58	
Manganoxydul	1,86	0,99	0,22	
	96,84	97,70		

Der Sauerstoff der Basen und der Kieselsäure zeigt Trisilikate an, welche 1 At. Thonerde gegen 10 At. Ṙ. einschliessen.

Schlacke von Olsberg bei Bigge in Westphalen, beim Verschmelzen von Roth- und Brauneisenstein mit heissem Winde gefallen. Diese sehr interessante Schlacke ist hellgrau, durchaus krystallinisch, ja zum grossen Theil deutlich krystallisirt in Prismen von 87° und 93°, welche von einem augitartigen Flächenpaar, auf die scharfen Seitenkanten des Prisma's aufgesetzt, zugeschärft erscheinen. Sie kommen mithin der Form des Augits nahe. Ihr spec. Gew. ist = 3,024.

a ist eine Analyse von mir, b eine von Percy.

	a.	b.
Kieselsäure	55,25	53,37
Thonerde	5,71	5,12
Kalkerde	27,60	30,71

*) In meinem Laboratorio angestellt.

Talkerde .	7,01	9,50
Eisenoxydul	1,27	0,85
Manganoxydul	3,16	1,41
	100.	100,06

Der Sauerstoff der stärkeren Basen, der Thonerde und der Kieselsäure verhält sich annähernd $= 4:1:10$, so dass man diese Schlacke als eine Verbindung von Bisilikaten, $4\dot{R}^3\ddot{Si}^2 + \ddot{Al}\ddot{Si}^2$, betrachten könnte*).

Besitzt sie indessen wirklich die Form des Augits, wie es doch der Fall zu sein scheint, so ist diese Formel nicht zulässig, und die Thonerde muss als elektronegativer Bestandtheil, als Vertreter von Kieselsäure gedacht werden, so dass das Ganze entweder als reines Bisilikat der Basen $\dot{R}$, wie der Augit, oder als eine Verbindung von Bi- und Trisilikat derselben, wie die Hornblende, erscheint, welche beiden Mineralien ohne Zweifel isomorph sind**). Ist dann $3\ddot{Al} = 2\ddot{Si}$, so ist das Sauerstoffverhältniss im Mittel $= 1 : 2\frac{1}{2}$, und der Ausdruck $\dot{R}^6 (\ddot{Si}, \ddot{Al})^5$ oder specieller $\dot{R}^3 (\ddot{Si}, \ddot{Al})^2 + 3\dot{R} (\ddot{Si}, \ddot{Al})$.

Eine ganz ähnliche Schlacke von Oberweiler im Breisgau, welche beim sich Aufbrechen des Gestells als eine grauweisse, glänzende, durchscheinende blättrige Masse vorfand, bestand nach Walchner aus:

			Sauerstoff
Kieselsäure	49,73		25,84
Thonerde .	7,82		3,65
Kalkerde .	40,78.	11,60	11,67
Eisenoxydul	0,31	0,07	
	98,64		

*) Denselben Ausdruck muss eine krystallinische Schlacke von Hofors erhalten, welche nach Lagergren aus:

Kieselsäure	56,98
Thonerde	5,68
Kalkerde	18,87
Talkerde	13,56
Eisenoxydul	5,55
	100,54

besteht.

**) Vgl. Supplement IV meines Handwörterbuchs des chem. Theils der Mineralogie S. 104.

Sie würde also, die Thonerde zur Kieselsäure gerechnet, den Ausdruck der vorhergehenden, oder, wenn jene als Basis genommen wird, die Formel $3\dot{C}a^3\dddot{S}i^2 + \dddot{A}l\dddot{S}i$ erhalten.

Berthier untersuchte eine in sechsseitigen Tafeln krystallisirte Schlacke des mit Koaks betriebenen Hohofens von Charleroy, die auf einer derben bläulichgrauen Grundmasse aufsassen, und von Chlorwasserstoffsäure leicht zersetzt wurden (a), und dasselbe Material (quadratische Prismen vom Hohofen la Providence zu Marchienne bei Charleroy mit heissem Winde erblasen), scheint Percy untersucht zu haben (b).

	a.		b.
Kieselsäure	45,0		42,06
Thonerde	13,0		12,93
Kalkerde	34,0		32,53
Talkerde	0,3		1,06
Eisenoxydul	2,0		4,94
Manganoxydul	3,5		2,26
Kali	—		2,69
Schwefel	0,8	Ca S	1,03
	98,6	$\dddot{A}l^2 \dddot{\dddot{P}}^3$	0,31
			99,81

Es scheint, dass der Sauerstoff von $\dot{R}$, Thonerde und Kieselsäure in diesen Schlacken = 2 : 1 : 4 sei, was zu dem Ausdruck $3\dot{R}^2\dddot{S}i + \dddot{A}l\dddot{S}i$ führen würde.

Folgende englische Schlacken sind wahrscheinlich eine und dieselbe Verbindung:

1. Grüne vier- und achtseitige Prismen aus dichter steiniger Schlacke des Hohofens von Weiks bei Merthyr-Tydvil in Wales. Berthier.

2. Von Dudley, bei heissem Winde erblasen. Percy.

3. Von den Blackwells Werken zu Russels-Hall bei Dudley, bei fehlerhaftem Ofengange durch Unterbrechung des Windstroms. Derselbe.

4. Von den P. W. Wednesbury-Oak Werken bei Tipton, mit kaltem Winde erblasen. Forbes.

Auch 2—4 sind quadratische Prismen, oft mit Abstumpfung der Seitenkanten. Alle diese Schlaken werden von Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

	1.	2.	3.	4.
Kieselsäure .	40,8	38,65	37,63	39,52
Thonerde .	14,0	14,11	12,78	15,11
Kalkerde .	35,0	35,70	33,46	32,52
Talkerde . .	5,7	7,61	6,64	3,49
Eisenoxydul	1,6	1,27	3,21	2,02
Manganoxydul	1,9	0,40	2,64	2,89
Kali . . .	—	1,85	1,92	1,06
Schwefelcalcium	—	0,82	0,68	2,15
	98,5	99,81	99,68	98,76

Das Sauerstoffverhältniss zwischen den stärkeren Basen, der Thonerde und Kieselsäure ist mehr oder minder nahe = 2:1:3, woraus man die Formel $2\dot{R}^3\dddot{S}i + \ddot{A}l\dddot{S}i$ construiren kann. Diese Schlacken bestehen mithin nur aus Singulosilikaten. Ihre Zusammensetzung ist zugleich analog der des Humboldtiliths, welcher bekanntlich in quadratischen Prismen des viergliedrigen Systems krystallisirt.

Eine Schlacke von Dawes's Hohofen bei Oldbury in England, in dünnen rechtwinklig vierseitigen Tafeln krystallisirt, von weisser Farbe und durchscheinend, besteht nach Percy aus

Kieselsäure . . .	28,32
Thonerde	24,24
Kalkerde	40,12
Talkerde	2,79
Eisenoxydul . . .	0,27
Manganoxydul . .	0,07
Kali	0,64
Schwefelsaurem Kalk	0,26
Schwefelcalcium . .	3,38
	100,09

Das zuvorerwähnte Sauerstoffverhältniss ist hier = 3 : 3 : 4, so dass man diese Schlacke mit $3\dot{R}^3\dddot{S}i + \ddot{A}l^3\dddot{S}i$ bezeichnen muss, welches die Formel des Gehlenits ist, dessen Krystallform sie auch zu besitzen scheint.

In ihren äusseren Merkmalen und ihrer Zusammensetzung sehr ähnlich sind die Schlacken, welche beim Erblasen von weissem Roheisen aus Spatheisenstein fallen. Vermöge ihres grossen Gehalts an Manganoxydulsilikat sind sie leichtflüssig

und daher zum Krystallisiren geneigt. Ihre Farbe ist gewöhnlich grün oder braun. Von Säuren werden sie ohne Ausnahme leicht zersetzt.

Die Hohofenschlacken von Mägdesprung am Harz, bei einer Beschickung aus Spatheisenstein, Roth- und Brauneisenstein, Frischschlacken und Kalk mit heisser Luft fallend, sind von mir näher untersucht worden *). Die sehr gaaren Schlacken, welche eine höhere Temperatur besitzen, sind zähflüssig (saiger), und erstarren langsam. Die steinigen Varietäten finden sich insbesondere unter der sogenannten Leistenschlacke d. h. derjenigen, welche mit dem Eisen aus dem Ofen gelassen wird, und auf ihm erkaltet. Bei der Produktion halbirten Roheisens ist die Schlacke minder zähe, doch noch glasig, erstarrt schneller, und bei eintretendem Rohgang ist dies noch mehr der Fall. Alle Schlacken von gaarem und halbirtem Gang besitzen ein olivengrünes Ansehen. Ihre Hauptmasse ist ein grünliches oder kolophoniumfarbiges durchscheinendes Glas. In dieser amorphen Grundmasse erscheinen krystallinische Ausscheidungen von grüner Farbe, welche oft so zahlreich sind, dass jene ganz zurücktritt, bis endlich die ganze Schlacke steinig oder krystallinisch erscheint.

Die porphyrartig eingewachsenen Krystalle sind anscheinend rechtwinklige Prismen, oft von quadratischem, oft von rektangulärem Durchschnitt. Zuweilen sind es Rhomben, oder man beobachtet Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung der Enden von hellerer Farbe als die übrigen, regelmässig aneinandergereiht oder zwillingsartig verwachsen. Im flüssigen Zustande verwandeln sich die Gaarschlacken beim Uebergiessen mit Wasser unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung in einen sehr lockeren und porösen Bimsstein. In der vollkommen steinigen Schlacke sind Höhlungen und Vertiefungen mit freistehenden Krystallen besetzt, die freilich keine genaue Messungen gestatten, indessen doch nicht rechtwinklige Prismen sind, sondern dem zweigliedrigen oder zwei-, und eingliedrigen System anzugehören scheinen.

Die Schlacken vom Rohgang des Ofens haben durchgängig eine dunklere Farbe; theils zeigen sie ein dunkelbraunes Glas

*) Poggend. Annalen. Bd. 74. S. 95.

mit eingewachsenen leberbraunen Krystallen, theils ist die ganze Masse homogen steinig und krystallinisch. Auch hier kommen aufgewachsene Krystalle vor, welche entfernt an die Olivinform erinnern.

Sehr merkwürdig ist die Veränderung, welche diese Schlakken beim Erhitzen erleiden. Erhitzt man einen Splitter vor dem Löthrohr, so schmilzt er zu einem blasigen Glase. In bedeckten Tiegeln über der Lampe erhitzt, sintert grobes Pulver zusammen und färbt sich an der Oberfläche braun, wohl in Folge höherer Oxydation des Manganoxyduls. Wählt man zu diesen Versuchen die glasige Schlacke, so wird sie opak und steinig, und zwar schreitet diese Veränderung der Masse von aussen nach innen vor. Erfolgt das Glühen in verschlossenen Tiegeln bei starker Rothglühhitze, so schmilzt die Schlacke zu einer porösen bimssteinartigen Masse. Die Gewichtszunahme erreicht hierbei niemals 1 p.C. und ist eine Folge der Oxydation von Manganoxydul. Diese Umwandlung des amorphen Zustandes in den krystallinischen durch eine nicht bis zum Flüssigwerden reichende Temperatur ist jedenfalls sehr merkwürdig.

Das specifische Gewicht der glasigen Schlacke schwankt zwischen $3{,}03$ und $3{,}25$, das der krystallinischen zwischen $3{,}04$ und $3{,}06$. Jene zeigen nach dem Glühen ein sp. G. $= 2{,}92 - 3{,}14$, diese $2{,}75 - 3{,}03$.

Folgende Abänderungen wurden untersucht:

1. Von sehr gaarem Gang. Glasige Grundmasse.

2. Von gaarem Gang. a. die glasige Grundmasse; b. die eingewachsenen Krystalle.

3. Von sehr gaarem Gang. Durchaus steinig und krystallinisch, grün.

4. Von gaarem Gang. Wie 3, mit einzelnen aufgewachsenen Krystallen.

5. Gaarschlacke, von C. Bromeis untersucht.

6. Von halbirtem Gang; a. glasige Grundmasse; b. krystallinische Ausscheidungen.

7. Von sehr rohem Gang, leberbraun, steinig, krystallinisch, mit einzelnen aufgewachsenen Krystallen.

	1.	2. a.	2. b.	3.	4.
Kieselsäure .	39,99	41,08	41,41	41,49	42,64
Thonerde . .	5,88	10,88	10,56	4,96	6,58
Manganoxydul	25,04	20,57	20,66	24,85	21,65
Eisenoxydul .	4,03	1,69	1,42	0,44	1,02
Kalkerde . .	20,56	23,76	25,91	26,66	25,35
Talkerde . .	2,41	0,58	0,42	1,10	0,34
	97,91	98,56	99,76	99,60	97,58

	5.	6. a.	6. b.	7.
Kieselsäure .	43,58	39,19	39,03	38,58
Thonerde . .	5,12	9,52	9,75	11,27
Manganoxydul	22,18	23,88	21,97	24,53
Eisenoxydul . .	5,83	3,20	4,35	3,25
Kalkerde . .	20,00	24,19	24,39	21,55
Talkerde . . .	2,18	0,62	0,64	0,82
Schwefelcalcium	1,11	—	—	—
	100.	100,60	10,13	100.

Der geringe Schwefelgehalt ist (mit Ausnahme von 5) nicht bestimmt worden.

Das nächste Resultat ist, dass die glasige und die steinige, d. h. die amorphe und die krystallinische Schlacke gleiche Zusammensetzung haben, so dass also auch jene eine bestimmte Verbindung ist.

Wenn nun auch die relativen Mengen der Kalkerde und des Manganoxyduls nicht immer gleich sind, so hat dies doch bei der Isomorphie beider auf die Zusammensetzung der Schlacken keinen Einfluss. Anders verhält es sich mit der Thonerde, deren Menge von kaum 5 bis über 11 p. C. variirt, so dass, ihren Sauerstoff = 1 gesetzt, der der stärkeren Basen = 2,3 — 2,4 — 2,5 — 2,9 — 4,8 — 5,3 — 5,9 ist, d. h. auf 1 At. Thonerde 7 bis 18 At. R. kommen. Dies beweist offenbar, dass sie elektronegativ, ein Vertreter von Kieselsäure ist. Nimmt man diese Vertretung in dem Verhältniss $3\ddot{A}l = 2\dddot{S}i$, so ist das Sauerstoffverhältniss der Basen $\dot{R}$ und der Säure in

1 = 1 : 1,8
2a = 1 : 2,0
2b = 1 : 2,0

3 = 1 : 1,7
4 = 1 : 1,9
5 = 1 : 1,9
6a = 1 : 1,8
6b = 1 : 1,8
7 = 1 : 1,9

wonach wohl 1:2 das wahre Verhältniss sein dürfte, welches für alle diese Schlacken den Ausdruck $\dot{R}^3$ ($\ddot{S}i$, $\ddot{A}l$)^2 liefert.

Zerfallende Schlacke. Schon vor längerer Zeit hatte Fuchs beobachtet, dass geschmolzener Mergel oder ein zusammengeschmolzenes Gemenge von Thon, Kalk und etwas Magneteisen nach fast völligem Erkalten plötzlich in Bewegung gerieth und zu Pulver zerfiel. Ganz dieselbe Erscheinung hat Zincken an den Mägdesprunger Hohofenschlacken wahrgenommen. Wenn nämlich die vollkommen glasige Schlacke so weit abgekühlt ist, dass man sie fast berühren kann, so dekrepitirt sie bisweilen lebhaft, jedoch nur mit schwachem Geräusch, und verwandelt sich in ein zum Theil sehr feines Pulver. Dieses von selbst eintretende Zerfallen macht die Schlacke gleichsam lebendig. Wenn sich im Vorheerde Schlakkenknoten bildeten und noch weich herausgezogen wurden, so drang beim Zerschlagen der noch dunkelglühenden Stücke auf der ganzen Bruchfläche unter deutlichem Erglühen und mit grosser Schnelligkeit eine Menge Krystalle hervor, doch zeigte sich das Phänomen nur zuweilen bei sehr gaarem Schmelzgange. Zincken vergleicht es mit der von Marx beobachteten Krystallbildung in geschmolzenem und erstarrtem essigsaurem Natron.

Analysirt wurden:

1. Dichte, steinige, hellgrüne Schlacke, beim Zerfallen compakt geblieben.

2. Das durch Zerfallen jener entstandene grobe, gelbliche Pulver.

3. Zerfallene Schlacke späterer Entstehung.

	1.	2.	3.
Kieselsäure . .	36,22	36,17	35,37
Thonerde . .	8,14	8,17	6,02
Manganoxydul	23,52	20,74	20,52
Eisenoxydul .	2,14	2,33	1,26

Talkerde . .	1,92	0,53	0,83
Baryterde . .	—	—	0,06
Kali	nicht	—	0,58
Schwefel . .	bestimmt	0,65	$\acute{C}a$ 0,70
	99,95	100,32	101,24

Die Proben früherer Entstehung (Nr. 1 und 2) unterscheiden sich hiernach etwas von der späteren. Betrachtet man die Thonerde als zur Säure gehörig, so ist

$$1 \text{ und } 2 = \dot{R}^2 (\ddot{Si}, \dddot{Al}) = \dot{R}^3 (\ddot{Si}, \dddot{Al})^2 + \dot{R}^3 (\ddot{Si}, \dddot{Al})$$

$$3 = \dot{R}^3 (\ddot{Si}, \dddot{Al})^2 + 2\dot{R}^3 (\ddot{Si}, \dddot{Al})$$

Oder nimmt man die Thonerde als Basis an, so ist

$$1 \text{ und } 2 = 4\dot{R}^3 \dddot{Si} + \dddot{Al}\, \ddot{Si}$$

$$3 = 5\dot{R}^3 \ddot{Si} + \dddot{Al}\, \ddot{Si}.$$

Es wäre interessant zu wissen, ob zerfallende Schlacken stets eine abweichende Zusammensetzung, etwa einen Gehalt an Drittelsilikat (Aluminat) haben.

Ganz dieselbe Mischung wie Nr. 1 und 2 haben die Blauofenschlacke von Louisenthal am Thüringerwalde, welche Credner beschrieben hat, und die von Pisogna am Lago Iseo in der Lombardei.

Die erstere, den Mägdesprunger Schlacken im Aeusseren ganz ähnlich, war durch Verschmelzen manganreicher und von Schwerspath begleiteter Brauneisensteine gefallen. Sie ist sehr leichtflüssig, bildet bei schnellem Erkalten ein braunes Glas, während bei langsamer Abkühlung sich in der glasigen Masse hellgrüne krystallinische Parthien ausscheiden, und selbst die ganze Masse krystallinisch werden kann. Einzelne freistehende Krystalle sind theils scheinbar quadratische Prismen und Tafeln, deren spec. Gew. = 3,11—3,17, theils etwas hellere rhombische Prismen mit auf die stumpfen Seitenkanten aufgesetzten Zuschärfungsflächen.

Die Schlacken von Pisogna sind beim Verschmelzen von Spatheisenstein zu weissem Roheisen (theilweise Spiegeleisen) gefallen, sehr leichtflüssig, steinig und hellolivengrün.

1. Analyse der Schlacke von Louisenthal von Credner. a. braune, glasige Masse; b. quadratische Prismen aus derselben; c. glasige Schlacke von einer anderen Beschickung.

2. Analyse der Schlacken von Pisogna von Audibert.

	1. a.	1. b.	1. c.	2.
Kieselsäure . .	36,63	37,22	38,54	43,6
Thonerde, Eisenoxydul .	4,85	3,74	3,13	Spuren
Manganoxydul .	19,05	20,51	11,20	26,3
Kalkerde . .	25,92	27,07	29,93	17,0
Talkerde . . .	4,71	2,64	9,17	4,8
Baryterde . .	7,59	8,26	7,91	4,6
Schwefel . . .	0,32	0,33	0,90	1,0
	99,07	99,97	100,78	97,3

Auch hier findet sich die gleiche Zusammensetzung der amorphen und krystallisirten Schlacke, und da in allen vier Proben der Sauerstoff der Basen Ṙ und der Kieselsäure (und Thonerde) nahe zu = 1 : 1½ ist, so würden sie sämmtlich mit Nr. 1. u. 2. der vorher beschriebenen zerfallenden Schlacken übereinstimmen, d. h. Halbsilikate sein.

Das letztere gilt ebenfalls von einer Schlacke unbekannter Abstammung, welche grau, krystallinisch, und zum Theil mit durchscheinenden gestreiften rhombischen Prismen bedeckt ist. Ihr spec. Gewicht fand ich = 3,28, und ihre Zusammensetzung:

Kieselsäure . .	40,16
Thonerde . . .	2,75
Eisenoxydul . .	7,12
Manganxoydul .	26,04
Kalkerde . . .	20,15
Talkerde . . .	3,12
Schwefel . . .	0,63
	99,97

Manche Hochofenschlacken zeigen eine lebhaft blaue Farbe, welche man früher mit Unrecht dem Eisenoxydul zuschrieb. Berthier vermuthete, dass ein Gehalt an Titanoxyd die Ursache sei, und Kersten hat wirklich dieses Oxyd als Grund der Färbung angegeben. Nach ihm sollen Erdsilikate, welche Titansäure enthalten, in Berührung mit Roheisen geschmolzen, durch Bildung von Titanoxyd sich blau färben. Dennoch stehen diese Angaben zweifelhaft da. Zunächst sind die titanhaltigen Schlacken von Eckersholm am Taberg nicht blau, sondern grau oder gelb gefärbt, und dann weiss man, wie leicht

manche Gläser blau werden. Fournet, welcher bei der Entglasung von grünem Bouteillenglas das Eintreten einer schön blauen Farbe beobachtete, betrachtet es als wahrscheinlich, dass die Farbe nur einen physikalischen Grund habe, vielleicht Folge einer besonderen Gruppirung der kleinsten Theile der Masse sei.

Anderweitige Produkte des Hohofenprozesses.

Ausser dem Roheisen und der Schlacke bietet der Schmelzprozess im Hohofen noch einige Nebenprodukte dar, welche zum Theil in theoretischer Beziehung von grossem Interesse sind.

Der in der Beschickung enthaltene Kalkstein enthält gewöhnlich etwas Alkali. Nicht selten machen auch alkalihaltige Silikate einen Theil derselben aus. Aber selbst manche Eisensteine sind kalihaltig. So fanden z. B. Bunsen und Playfair in dem gerösteten Erz, welches der Hohofen von Alfreton in England verschmilzt, 0,743 p. C. Kali. Eine andere Quelle des Alkaligehalts ist das Brennmaterial, in dessen Asche Kali und Natron enthalten ist. Die genannten Beobachter fanden in der Steinkohle 0,07 p. C. Kali, so dass im Ganzen diesem Ofen täglich 271¼ Pfund Kali zugeführt werden. Obwohl nun die Schlacken in der Regel ein wenig Alkalisilikat enthalten, so sind doch die Alkalien in der hohen Temperatur des Schmelzprozesses flüchtig, und daher kommt es, dass man Chlorkalium und Chlornatrium als Sublimationsprodukte in den oberen Theilen des Ofenschachts, besonders da, wo sich die Rast ihm anschliesst, gefunden hat *).

Beide Salze, gewöhnlich mit einander gemengt, haben sich derb und krystallisirt (in Würfeln) gefunden, gleichwie in der Form ausgebrannter Kohlenstücke, so dass die Salzmasse ein Skelett der Holzstruktur bildete. Sie sind luftbeständig. Nach Koch finden sie sich in den Hohöfen von Zorge und Königshütte am Harz in Gesellschaft von Blei und Bleioxyd nach dem Ausblasen oder Dämpfen des Ofens auf der Rast, und zwar in bedeutender Menge; zu Rothehütte kommen sie in den

*) Zincken, über das Vorkommen von Chlorkalium in den Hohöfen von Zorge und Rothehütte. Breislak's Geologie, übersetzt von Strombeck. Bd. I. S. 367. — Koch, in seinen Beiträgen zur Kenntniss krystallinischer Hüttenprodukte. S. 83.

Spalten und Rissen der Vorwand nach dem Dämpfen des Ofens vor.

Von grösserer Wichtigkeit ist die Bildung von Cyankalium im Hohofen. Dieses Salz wurde zuerst an dem Ofen von Clyde bei Aberdeen in Schottland beobachtet, wo es, gemengt mit kohlensaurem Kali und Natron, als weisse Masse aus den Fugen der Mauerung hervordrang.

In neuerer Zeit ist das Vorkommen des Cyankaliums besonders an dem Hohofen von Mägdesprung von Zincken und C. Bromeis nachgewiesen worden *). Es fand sich, mit Kohle und Blei gemengt, in dem Gestell des ausgeblasenen Hohofens. Wurde die ganze Masse mit Wasser behandelt, so bildeten sich nach längerer Zeit Krystalle von Kaliumeisencyanür, während sich gallertartige Kieselsäure abschied, kohlensaures und cyansaures Kali, und, durch Zersetzung des letzteren, Ammoniak gebildet wurde.

Nach Redtenbacher liefert der Hohofen von Mariazell in Steiermark so viel Cyankalium, dass es in den Handel gebracht wird **).

In noch viel grösserem Maasstabe scheint Cyankalium sich in den mit Steinkohlen betriebenen englischen Hohöfen vorzufinden. Bunsen und Playfair, welche in den Gasen des Ofens von Alfreton Cyan nachwiesen, machten die Beobachtung, dass, wenn die Vorwand des Ofens $2\frac{1}{2}$ Fuss über dem Formniveau durchbohrt wurde, eine stark leuchtende gelbe Flamme herausschlug, aus welcher sich eine dicke weisse Rauchsäule erhob. Brachte man ein eisernes Rohr ein, so setzte sich darin eine grosse Menge Cyankalium ab. Ihren Versuchen zufolge lieferte der genannte Hohofen täglich mindestens 224,7 Pfund Cyankalium ***). Das Innere des eisernen Ableitungsrohrs war mit geschmolzenem Salze überzogen, welches an der Luft schnell feucht wurde, und, in Wasser gebracht, Wasserstoffgas entwickelte, vielleicht in Folge eines Gehalts an Kalium oder Kohlenoxydkalium.

An das Auftreten dieses Salzes knüpft sich unmittelbar die

*) Berg- und hüttenm. Zeitung. 1842. S. 69.

**) Liebig's und Wöhler's Annalen. Bd. 47. S. 150.

***) Die oben angegebenen $271\frac{1}{2}$ Pfund Kali würden $377\frac{1}{3}$ Pfund Cyankalium geben.

Frage über die Bildung des Cyans. Es bedarf dazu nur der Gegenwart von Kohle, Kali und Stickstoff und einer hohen Temperatur. Fownes zeigte, dass wenn man Stickgas über ein glühendes Gemenge von (stickstofffreier) Kohle und kohlensaurem Kali leitet, 12 p.C. des Kali's in Cyankalium verwandelt werden, und Desfosses und Thompson haben ähnliche Resultate erhalten. Bunsen bestätigte den Versuch, welcher indessen eine zur Reduktion von Kali gehörige Temperatur erfordert und wies zugleich nach, dass der Ursprung des Cyans im Hohofen nicht in Ammoniak gesucht werden dürfe.

Das Cyankalium wird in Dampfform verflüchtigt und wirkt ohne Zweifel auch im Hohofen reducirend auf das Eisenerz, wobei es Stickstoff und Kohlensäure liefert, welche mit den Gasen entweichen, so wie kohlensaures Kali, welches von neuem die Bildung von Cyankalium veranlassen muss. Die Entstehung des Cyans ist zugleich die Ursache, weshalb die Ofengase oberhalb der Form ein grösseres Verhältniss des Sauerstoffs zum Stickstoff als die atmosphärische Luft zeigen.

Neben diesen Salzen findet man im Hohofen zuweilen Massen von Kieselsäure, welche schon von Grignon unter dem Namen Eisenamianth beschrieben, und von Vauquelin chemisch untersucht würde. Nach Koch erscheint sie theils faserig, seidenglänzend, in kugeligen und traubigen äusseren Formen, theils erdig, von mehr oder minder festem Zusammenhang. Gewöhnlich findet sich die Kieselsäure im Gestell der Hohöfen in den Höhlungen der Gestellmasse und den Eisensauen, entweder für sich oder zwischen Graphitblättern. Sie ist wohl niemals eine blosse Abscheidung, sondern ein Oxydationsprodukt von reducirtem Kiesel oder durch Einwirkung von Wasserdämpfen aus flüchtigen Kieselverbindungen (z. B. Fluorkiesel) abgeschieden.

Magneteisen. Wenn Spatheisensteine geröstet werden, so verwandeln sie sich zum Theil in Eisenoxydoxydul, und an den Stellen, wo die Masse ins Schmelzen kam, findet man zuweilen diese Verbindung in scharf ausgebildeten regulären Oktaëdern krystallisirt, ganz von dem Ansehen des natürlichen Magneteisensteins.

Aber auch der Hohofen liefert zuweilen diese Substanz.

Die unter dem Bodenstein des Gestells zur Ableitung der Feuchtigkeit eingelegten Platten von Gusseisen finden sich nach mehreren Jahren mit kleinen Krystallen von Eisenoxydoxydul bedeckt, an deren Entstehung Wasserdämpfe ohne Zweifel wesentlich Antheil nehmen. Auch wenn in Ritzen des Wallsteins flüssiges Roheisen eindrang, findet man diese Verbindung später darin *).

Zinkoxyd. Sehr viele Eisensteine enthalten kleine Mengen Zink, oder sind von Galmei und Blende begleitet. Bei ihrem Verschmelzen wird das Zink reducirt und verflüchtigt sich, indem es sich an der Luft von neuem oxydirt. Das entstehende Zinkoxyd setzt sich an den kälteren Theilen des Ofenschachts an, oft in ansehnlicher Menge und besonders in der Nähe der Gicht, daher es den Namen Gichtschwamm oder Ofenbruch führt. Es findet sich derb, rindenförmig, blättrig strahlig, selbst krystallisirt in anscheinend regulären sechsseitigen Prismen, die wegen ihrer gelben oder grünen Färbung dem Grünbleierz zuweilen sehr ähnlich sehen. Schon Hausmann hat diese Krystalle beschrieben, die nach ihm aber zweigliedrig sind und sich auf ein Rhombenoktaëder zurückführen lassen, dessen Flächen gegen die Axe c unter 40° geneigt sind. Da das Prisma a : b : ∞ c Winkel von 120° und 60° hat, so ist der Habitus der Krystalle der des sechsgliedrigen Systems **). Solche Krystalle finden sich vorzugsweise in den Ritzen der Gestellsteine und sind von vielen Hütten bekannt. Vernon, Delesse und ich haben sie untersucht und aus fast reinem Zinkoxyd bestehend gefunden.

Der derbe Ofenbruch ist gewöhnlich graugrün oder durch Kohle schwarz gefärbt. Anthon fand in einem solchen: Zinkoxyd 74,9; Eisenoxyd 13,9; Kieselsäure 6,6; Bleioxyd 0,8; Kalkerde 1,7.

Metallisches Blei findet man nicht selten unter dem Sohlstein des Gestells, oft in bedeutender Menge, gewöhnlich mit einem Ueberzug von hochrother Mennige bedeckt.

Titan. Im J. 1822 machte Wollaston bekannt, dass in den Hohofenschlacken von Merthyr-Tydvil kupferrothe Würfel

*) Koch a. a. O. S. 22.
**) Vgl. Koch a. a. O. S. 24.

vorkommen, die sich auch auf anderen englischen Hütten fänden, und welche er für metallisches Titan erklärte, eine Meinung, die bis in die neueste Zeit geltend blieb. Man hat dieses interessante Produkt später auch in Deutschland vielfach angetroffen; Walchner, Karsten, Hünefeld, Nöggerath (welcher Oktaëder beobachtete), Zincken, Laugier, Stumm u. A. haben sie beschrieben und untersucht. Sie kommen nicht blos in Schlacken, sondern vorzüglich in den Gestellsteinen und Eisensauen vor. Noch neuerlich gab Blumenau eine Notiz über die ansehnliche Menge dieses Körpers, welcher sich beim Ausblasen des Hohofens von Rübeland am Harz vorfand. Eine Masse halbgefrischten Eisens war mit der Masse des Gestellsteins (Sandstein) vielfach verschmolzen, und in den Sprüngen dieses letzteren hatte sich das meiste Titan abgesetzt, und war oft ganz frei von Eisen. Theils derb, theils in Würfeln von ansehnlicher Grösse krystallisirt, fand man es in grösster Menge zunächst der eisernen Bodenplatte, also in der grössten Entfernung vom Eisen.

Schon Zincken hatte die Beobachtung gemacht, dass diese Titanwürfel beim Glühen in Tiegeln in sehr hoher Temperatur flüchtig seien, und aus ihrem Vorkommen mit reiner Kieselsäure auf und in Schlacken geschlossen, dass sie ein Sublimationsprodukt seien *).

Nun hat Wöhler vor kurzem gezeigt **), dass diese Substanz nicht metallisches Titan, sondern ein Stickstofftitancyanür, d. h. eine Verbindung von Stickstofftitan mit Titancyanür ist, der Formel $TiCy + 3Ti^3N$ entsprechend. Es gab nämlich die Analyse der Substanz (von dem zuvor erwähnten Vorkommen in Rübeland), verglichen mit der nach der Formel berechneten Zusammensetzung:

	gefunden	berechnet
Titan	77,26	78,00
Stickstoff	18,30	18,11
Kohlenstoff . . .	3,64	3,89
Graphit	0,92	100.
	100,12	

*) Poggend. Ann. Bd. 28. S. 160.
**) Liebig's und Wöhler's Annalen. Bd. 73. S. 34.

Schmilzt man die Substanz mit Kalihydrat, so entwickelt sich Ammoniak. Glüht man sie in einem Strom von Wasserdämpfen, so gehen Wasserstoffgas, Ammoniak und Blausäure fort. Merkwürdigerweise behalten die in Titansäure verwandelten Krystalle bei diesem Versuch die Würfelform, bestehen aber, unter dem Mikroskop betrachtet, aus einem Aggregat diamantglänzender spitzer Quadratoktaëder, welche den Anatas mit allen seinen Eigenschaften repräsentiren. Von Säuren werden sie bekanntlich nicht angegriffen. Mit Metalloxyden (Blei-, Kupfer-, Quecksilberoxyd) gemengt, wird diese eigenthümliche Verbindung unter starker funkensprühender Feuererscheinung oxydirt, wobei jene Oxyde reducirt werden. Wöhler vermuthet, dass ihre Bildung im Hohofen mit der des Cyankaliums zusammenhänge, denn sie lässt sich durch Glühen von Titansäure mit Kaliumeisencyanür darstellen. Er bestätigt zugleich Zincken's Erfahrung über ihre Flüchtigkeit in starker Hitze.

Das Verschmelzen der Eisenerze.

Vorbereitung der Erze. Man hat die Erfahrung gemacht, dass frisch geförderte Erze sich schwerer reduciren und mehr zur Bildung weissen Roheisens Neigung haben als verwitterte oder gebrannte. Es ist dies wohl eine natürliche Folge ihres festen Zusammenhanges und ihres Wassergehalts, durch dessen Verdampfen die Temperatur im Ofenschacht unnöthigerweise erniedrigt wird.

Das Verwittern oder Abliegen lockert den Zusammenhang vieler Erze auf, besonders solcher, welche Schwefelkies enthalten, indem dieser sich zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydirt, welches der Regen aus der Masse auswäscht *).

Dieselbe Wirkung hat das Brennen oder Rösten, welches ausserdem die Feuchtigkeit fortschafft und überhaupt flüchtige Stoffe austreibt. Deshalb werden Spatheisensteine unter Verlust ihrer Kohlensäure und partieller höherer Oxydation dadurch in Eisenoxydoxydul verwandelt und ändern ihre Farbe in grauschwarz. Eine zu hohe Temperatur, bei welcher ein

*) Nordenskiöld hat vorgeschlagen, schwefelhaltige Erze in Wasserdämpfen zu rösten, wobei der Schwefel als Schwefelwasserstoffgas fortgeht.

Schmelzen, selbst die Bildung von Eisenoxydulsilikat erfolgen, ein Theil Eisen mithin verschlackt werden könnte, muss vermieden werden.

Man brennt Eisenerze in offenen Haufen oder in Stadeln, oder in eigenen Röstöfen, welche gewöhnlich Schachtöfen sind, in denen das Erz, mit Holzkohlen, Koaks oder Steinkohlen gemengt, mässig stark erhitzt wird.

Der Schmelzprozess. Aus dem, was im Allgemeinen über diesen Prozess gesagt worden, ergiebt sich die Nothwendigkeit, dass neben dem Eisenoxyd diejenigen Substanzen vorhanden sein müssen, welche die Schlackenbildung zur Folge haben. Sehr häufig verschmilzt man Eisensteine verschiedener Qualität, welche gemengt diese Bedingung erfüllen und zugleich den für den Betrieb wichtigen Vortheil gewähren, dass ein solches Gemenge in seiner Beschaffenheit, insbesondere seinem Eisengehalt, sich immer gleich bleibt, und der Schmelzgang daher keine Aenderung erleidet. Das Gemenge heisst die Gattirung.

Hat man hingegen nur eine gewisse Sorte Erz zu seiner Verfügung, so sind deren nichtmetallische Begleiter in der Regel für sich allein nicht im Stande, die Schlacke überhaupt, oder doch nicht in der nöthigen Menge zu bilden, wie es z. B. der Fall ist, wenn man ein in Kalkstein brechendes Erz verschmilzt. Alsdann sind Zuschläge erforderlich, welche so gewählt werden müssen, dass ein schmelzbares Silikat oder Silikatgemenge sich bilden kann, wobei die S. 29 angegebenen Grundsätze leitend sind.

Enthält die Beschickung sehr viel Eisen, so ist beim Verschmelzen ein Verlust unvermeidlich, indem dann der Mangel einer hinreichenden Menge Schlacke durch Bildung von Eisenoxydulsilikat ersetzt, mithin Eisen verschlackt wird. Man betrachtet einen Gehalt von 45 bis 50 p. C. Metall in der Beschickung als das Maximum, verschmilzt aber nach Maassgabe der Lokalität selbst viel ärmere, 20—30 p. C. Eisen enthaltende Beschickungen noch mit Vortheil.

In früheren Zeiten, wo man nicht Roheisen, sondern unmittelbar Stabeisen, oder vielmehr ein stahlartiges Stabeisen darstellte, schmolz man die Eisenerze in Heerden, sogenannten Rennfeuern oder Luppenfeuern, vor dem Gebläse, und

erhielt auch dann noch dieselben Produkte, als man niedrige Stück- oder Wolfsöfen einführte. Jetzt geschieht das Verschmelzen der Erze auf Roheisen fast ausschliesslich in Blauöfen und Hohöfen, welche sich wesentlich nur durch die Art ihrer Zustellung unterscheiden, insofern die letzteren mit offener Brust arbeiten, d. h. einen Vorheerd haben, aus dem fortdauerndes Abfliessen der Schlacken möglich ist. Blauöfen sind da vorzüglich in Anwendung, wo reiche leichtflüssige Beschickungen zu weissem Roheisen verblasen werden; Hohöfen aber da, wo strengflüssigere Beschickungen, welche eine höhere Temperatur erfordern, graues Roheisen liefern sollen.

Die Construktion dieser Schmelzapparate und der dazu erforderlichen Gebläse, als nicht hierher gehörig, übergehend, beschränken wir uns auf den Schmelzprozess selbst.

Die relativen Mengen der abwechselnd durch die Gicht aufgegebenen Massen der Beschickung und des Brennmaterials, der Erz- und Kohlengichten, lässt sich im Allgemeinen kaum feststellen, weil sie nach der Beschaffenheit der Materialien variiren, und lockere Erze, leichtflüssige Beschickungen weniger Brennstoff erfordern. Holzkohlen und Koaks werden (jene in den Blauöfen ausschliesslich) angewandt, Steinkohlen in England in neuerer Zeit, wie in einem späteren Abschnitt gezeigt werden soll. Von Koaks bedarf man, dem Volumen nach, stets weniger als von Holzkohlen. In Deutschland rechnet man auf eine Kohlengicht etwa 15 bis 30 Kubikfuss Kohlen, in Schweden und Russland bis 80, bei den grossen englischen Hohöfen selbst 100 Kubikfuss.

Die Ersparung an Brennstoff verdient jedenfalls die grösste Beachtung, und Versuche sind unerlässlich, das Minimum festzustellen, welches unter gegebenen Umständen genommen werden kann.

Als ein Beispiel sehr ökonomischer Verwendung des Brennstoffs kann der dreiförmige Ofen in der Lölling in Kärnthen dienen, welcher ein Blauofen, 40 Fuss hoch, ist, im weitesten Theile des Schachts einen Durchmesser von $9\frac{1}{2}$ Fuss, an der Gichtöffnung 3 Fuss hat, und bei einer 14 Zoll Wassersäule betragenden Pressung des 150° C. heissen Windes innerhalb 24 Stunden 330 Ctr. graues Roheisen gab. Man verbrauchte für je 100 Pfd. desselben $7\frac{3}{4}$ Kubikfuss Fichtenkohle = 50 bis 55 Pfd.

Was die Windführung betrifft, so richtet sich die durch die Weite der Düsen bedingte Menge, und die durch die Pressung bedingte Schnelligkeit der einströmenden Gebläseluft nach der Grösse des Ofens, der leichteren oder schwereren Schmelzbarkeit der Erze und der Natur des Brennmaterials. Theoretisch würden für jedes Pfund Kohle, welches zu Kohlenoxydgas verbrennt, $5\frac{2}{3}$ Pfund = 66 Kubikfuss Luft erforderlich sein; in der Wirklichkeit bedarf man indessen etwas mehr. Nach Karsten verbraucht ein Hohofen von

30 bis 35 Fuss Höhe	750 bis 850	Kubikfuss
36 „ 40 „ „	1000 „ 1200	„
45 „ 50 „ „	1500 „ 2000	„
Koakshohöfen	1800 „ 2000	„

Luft in jeder Minute. Der durch ein Wasser oder Quecksilber enthaltendes Manometer zu beobachtende Druck, die Pressung, der Luft muss um so grösser sein, je dichter die Kohlen. So wendet man bei lockeren Holzkohlen 1 Zoll, bei dichten 2, bei leichten Koaks 3, bei dichten bis 6 Zoll Quecksilberdruck an.

Beschaffenheit des Schmelzganges. Da eine möglichst vollkommene Reduktion des Erzes der hauptsächlichste Zweck des Schmelzprozesses ist, und ein gleichförmiges Fortschreiten desselben den guten Erfolg stets begleitet, so ist es vor allem nöthig, Kennzeichen für den jedesmaligen Gang des Ofens zu haben. Sind alle Bedingungen eines guten Erfolges gegeben, ist die Beschickung hinreichend leichtflüssig, trennen sich Roheisen und Schlacke vollkommen, und erscheint letztere mehr saiger als frisch, dabei hell gefärbt, so heisst dieser Fall gaarer Gang (hitziger Gang). Das Produkt kann weisses wie graues Roheisen sein.

Mangelt es in Folge zu starker Erzgichten, feuchter Erze an der hinreichenden Temperatur, oder bei strengflüssigen Beschickungen an den passenden Zuschlägen in richtigem Verhältniss, so erfolgt eine unvollständige Reduktion, die Schlacke wird durch Aufnahme von Eisenoxydul flüssiger und dunkel gefärbt, und man hat den Rohgang (scharfen oder übersetzten Gang), wobei sich weisses kohlenärmeres Roheisen bildet.

Für die Beurtheilung eines guten gaaren Schmelzganges dienen folgende Kennzeichen:

1. Die Gichtflamme. Sie muss mit einer gewissen Lebhaftigkeit herausschlagen und nicht rauchen, denn eine dunkle rauchige Flamme beweist, dass die Hitze im Ofen zu gering, und Rohgang eingetreten ist. Viel Gichtsand ist ein Beweis des guten Durchströmens des Windes durch die Schmelzsäule.

2. Das Niedergehen der Gichten muss gleichförmig und regelmässig erfolgen. Ein Rücken (Rutschen) und Kippen der Gichten deutet auf Versetzungen im Ofen und bringt Störungen im Gang der Operation hervor.

3. Das Ansehen der Form. Sie muss hell, blendend weiss sein, während sie bei Rohgang dunkelroth erscheint. Zuweilen bildet sich im Gestell um die Form herum ein Ansatz von kaltgeblasener Schlacke, die Nase, womit gewöhnlich eine Ausscheidung von gefrischtem Eisen verbunden ist. Diese Massen hat der Schmelzer baldmöglichst zu beseitigen.

4. Die Flamme vor dem Tümpel, welche bei Oefen mit offener Brust nur während des Entfernens der Schlacke aus dem Gestell hervorschlagen darf, würde, zu anderen Zeiten erscheinend, beweisen, dass eine Verstopfung im Ofenschacht den Luftzug hindert.

5. Die Schlacken. Für die empirische Beurtheilung des Ofenganges dienen Farbe, Zustand der Flüssigkeit und Art ihres Erstarrens. Obwohl nun die Farben der Schlacken sehr mannichfaltig sind, so steht doch im Allgemeinen fest, dass der gaare Gang hellere, glasige oder steinige Schlacken liefert, welche sich beim Uebergiessen mit Wasser häufig stark aufblähen und saiger sind, mithin langsam fest werden. Schlakken von Koakshohöfen erscheinen nie so licht gefärbt, und sind auch mehr emailartig, undurchsichtig. Der Rohgang liefert sehr dunkle, selbst schwarze, rasch erstarrende, oft ganz matte Schlacken. Bunte Schlacken sind die Folge eines ungleichförmigen Schmelzganges.

Helle aber sehr blasige, erdige, halbgeschmolzene Schlakken, die sich nicht gut vom Roheisen trennen, sind eine Folge mangelnder Hitze. Erfolgen bei gaarem Gange steinige Schlakken, so ist umgekehrt die Temperatur sehr hoch, und es lässt sich dann der Erzsatz verstärken oder die Menge des Windes durch engere Düsen vermindern.

6. Das Roheisen. Hier kommt es auf Farbe, Consistenz

und Art des Erstarrens an, wiewohl sich keine allgemeine Regeln aufstellen lassen, da man je nach der ferneren Verwendung des Produkts bald weisses, bald graues oder halbirtes Roheisen erbläst.

Das Erblasen von weissem und grauem Roheisen.

Es ist von grosser Wichtigkeit, die Umstände zu kennen, welche die Bildung der beiden Roheisenarten herbeiführen. Im Allgemeinen ist es erwiesen, dass eine verhältnissmässig niedrige Temperatur, welche den Schmelzpunkt des Roheisens nicht oder nur wenig überschreitet, weisses Roheisen liefert. Dieses bildet sich daher ebensowohl bei gaarem Gang aus leichtflüssigen Beschickungen, als auch bei Rohgang, wenn die Temperatur aus irgend einem Grunde (Mangel an Luftzug, Feuchtigkeit), sinkt, oder bei weiten Ofenschächten. Dagegen verlangt graues Roheisen, was vielleicht immer erst aus weissem entsteht, eine weit über seinen Schmelzpunkt hinausgehende Temperatur, wird sich also stets bei höheren Hitzgraden, in höheren und engeren Schächten, aus strengflüssigeren Beschickungen, bei dichterem Brennmaterial (Koaks) bilden. Mit steigender Hitze wird es ärmer an Kohle, aber reicher an Kiesel und Mangan. Aus schwefelhaltigen Erzen muss bei starker Hitze sehr graues Roheisen erblasen werden *).

Für die Giesserei ist, wie aus dem Verhalten des Roheisens in der Schmelzhitze und aus seinen physikalischen Eigenschaften erhellt, das graue vorzugsweise anwendbar, während für die Darstellung des Stabeisens das weisse den Vorzug hat. Da, wo man für diesen Zweck das letztere nicht erblasen kann, macht man die Beschickung wenigstens leichtflüssig und giebt starke Hitze, um ein graues Roheisen zu erhalten, welches sich leicht in weisses umändern lässt.

Nach den Versuchen von Eck hat der Wasserdampf einen eigenthümlichen Einfluss auf die Qualität des Roheisens. Wird nämlich durch einen Hohofen, welcher graues Roheisen liefert, eine gewisse Menge Wasserdampf getrieben, so erhält man weisses Roheisen, eine Folge der gleichzeitig sinkenden Temperatur. Bei weniger Wasserdampf blieb es zwar grau, zog sich

*) Vgl. Seite 75.

aber beim Erkalten stärker als das gewöhnliche zusammen, so dass es z. B. für emaillirte Geschirre nicht benutzt werden konnte, während es ein sehr gutes Stabeisen lieferte. Vielleicht kommt diese Eigenschaft dem schwefelfreien Roheisen zu.

Anwendung roher Brennstoffe.

Da mit der Holzverkohlung ein so ansehnlicher Verlust an brennbaren Elementen, an Kohlenstoff und Wasserstoff verbunden ist, so hat man in neuerer Zeit versucht, Holz im Hohofen anzuwenden, wobei die in Folge der Zersetzung in der Hitze entwickelten brennbaren Gase die Reduktion befördern. Allein es stellen sich der Anwendung des Holzes doch Hindernisse entgegen, insbesondere sein beträchtlicher Wassergehalt, der eine schädliche Abkühlung des Schachts bewirkt, so wie das in Folge des Schwindens eintretende unregelmässige Niedergehen der Gichten. 250 Pfund Holz scheinen die Wirkung von 100 Pfund Holzkohle im Hohofen zu haben. Dennoch benutzt man in Deutschland an mehreren Orten lufttrocknes oder scharf getrocknetes zerschnittenes Holz, zu $\frac{1}{3}$ bis $\frac{2}{3}$ den Kohlen zugesetzt, mit Vortheil und ohne Störung des Schmelzganges.

In anderen Gegenden (Frankreich, Belgien) hat man gedörrtes Holz beim Hohofenbetrieb eingeführt. Nach Versuchen von Sauvage stellt Holz, wenn es durch Erhitzen beinahe $\frac{2}{3}$ seines Gewichts und die Hälfte seines Volums verloren hat, ein dichteres Brennmaterial als die Kohle dar, welches bei gleichem Volum dieselbe Wärmemenge entwickelt. Beim Dörren treibt man es aber nicht bis zu diesem Punkt und erreicht doch fast dieselben Vortheile. Da, wo diese Verwendung des Holzes eingeführt ist, hat sich die Holzconsumtion um $\frac{2}{3}$ vermindert. So bedurfte z. B. der Hohofen von Bièvres, für die Erzeugung von 1000 Kilogrammen Roheisen, die Kohle von 28 Kubikmeter Holz; als er später mit einem Gemenge von Kohlen und gedörrtem Holz betrieben wurde, hatte sich der Holzverbrauch auf 10,4 K. M. reducirt, und selbst wenn eine so grosse Differenz nicht überall gefunden wird, ist doch die Ersparniss thatsächlich.

Das Dörren des Holzes hat man mit Hülfe der Gichtflamme und anderer Erhitzungsapparate sowohl, als auch im Walde an Ort und Stelle versucht.

Zu Phade im Departement der Ardennen wendet man ungefähr $\frac{1}{5}$ Kohle, die von $\frac{3}{5}$ Holz erhaltene Rothkohle und $\frac{1}{5}$ Holz an. Von jener entsprechen 4 Volume-5 Volumen rohen Holzes.

Selbst Torf hat man zum Betrieb von Hohöfen angewandt. Delesse hat das Verfahren auf den Werken von Ransko im südwestlichen Böhmen beschrieben. Der Torf kommt erst nach längerem Austrocknen an der Luft unter Schuppen zum Gebrauch. Man verschmilzt dort braunen Thoneisenstein von 20 p. C. Eisengehalt, mit $\frac{1}{5}$ geröstetem Magneteisen, mit Zuschlag eines unreinen Kalksteins bei heissem Winde (von 150° C.) und producirt wöchentlich etwa 300 Ctr. Das Verhältniss der Kohle und des Torfs hat man mehrfach geändert; 1 Vol. Kohle gegen 1,16 Vol. Torf war aber ein passendes. Es ergab sich zugleich, dass 1 Vol. Torf = 0,75 Vol. Kohlen, und 1 Gewthl. Torf = 0,47 Vol. Kohlen waren. Die Produktionskosten hatten sich für 1 metr. Ctr. in dem Verhältniss von 10,5 : 9 vermindert.

Zu Schlackenwerth bei Karlsbad setzt man der Kohle $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Vol. Torfkohle hinzu, und erhält noch günstigere Resultate.

In England und Schottland hat man seit mehren Jahren Steinkohlen als Brennmaterial eingeführt. Dadurch wurden die Produktionskosten sehr vermindert, obwohl die Qualität des Roheisens keine unbeschränkte Anwendung gestattet.

Anwendung der erhitzten Gebläseluft. Temperaturmaximum im Hohofen.

Nilsen war der erste, welcher im Jahre 1830 auf den Clyde- und Calder-Eisenwerken bei Glasgow den Versuch machte, die Gebläseluft vor ihrem Einströmen in den Ofen zu erhitzen. Man fand sehr bald, dass nicht allein dadurch eine Anwendung von Steinkohlen statt Koaks möglich wäre, sondern dass auch die Kosten des Brennmaterials auf weniger als die Hälfte reducirt wurden, und während früher zur Erzeugung von 1 Theil Roheisen 8 Theile Steinkohle nöthig waren, bedurfte man jetzt nur 2,95 Theile.

Seitdem ist die erhitzte Gebläseluft auf sehr vielen Hütten eingeführt, da man sich bald überzeugte, dass dadurch eine wesentliche Ersparniss an Brennstoff erzielt wurde. Dagegen ist man über die Wirkungsweise des heissen Windes oft von

unrichtigen Ansichten ausgegangen, und hat über die Qualität des bei kaltem und heissem Winde erblasenen Roheisens oft sogar entgegengesetzte Resultate erhalten.

Um die Wirkung erhitzter Luft zu beurtheilen, muss man zunächst davon ausgehen, dass, wenn der Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei seinem Eintritt in den Ofen mit der Kohle in Verbindung tritt, er nothwendig erst die dazu erforderliche höhere Temperatur annehmen, und auch der Stickstoff bis zu diesem Grade erhitzt werden muss. Die dazu nöthige Wärme wird von dem Ofen geliefert, während erhitzte Luft natürlich einen Theil dieser Wärme schon mit sich führt.

Pfort und Buff zeigten durch Versuche, dass von Kohle durch kalte Luft weit mehr verbrennt, als in derselben Zeit von heisser Luft, weil die Quantität der letzteren bei ihrer Verdünnung geringer ist. Zugleich aber lehrten die Versuche, dass kalte Luft nicht unmittelbar zur Verbrennung dienen kann, sondern erst eine gewisse Temperatur erlangen muss, wodurch in Folge grösserer Berührung mit Kohle mehr Kohlenoxydgas gebildet wird.

Wenn, wie die Erfahrung zeigt, bei heissem Winde die Gichten langsamer niedergehen, also, bei gleicher Pressung des Windes, weniger Kohle verbrennt, so hat dies eben in dem durch die Verdünnung der Luft hervorgerufenen geringeren Luftquantum seinen Grund.

Für die theoretische Erklärung ist es nöthig, durch Rechnung zu bestimmen, welches das Temperaturmaximum sei, was durch Verbrennung von Kohle in atmosphärischer Luft entstehen kann. Scheerer setzt dasselbe bei Anwendung von 0° kalter Luft = 2656° C. *). Diese den Schmelzpunkt des Platins übersteigende Temperatur mag man sich als einen Punkt im Schacht vor der Form denken; es wird dann von ihm aus die Wärme nach allen Richtungen hin abnehmen, und da Roheisen bei etwa 1600° schmilzt, so wird der Schmelzraum im Hohofen eine Zone bilden, an deren Grenzen diese Temperatur herrscht, und von da aus nach dem Mittelpunkt continuirlich steigt. Wird nun dasselbe Quantum erhitzter Luft

*) Lehrbuch der Metallurgie, S. 479. In einer frühern Abhandlung (Poggend. Ann. Bd. 60, S. 508) hatte er nur 2571° C. angenommen.

eingeblasen, so muss sich das Temperaturmaximum erhöhen, und in Folge dessen muss sich auch der Schmelzraum erweitern, d. h. die Grenze von 1600° weiter vom Mittelpunkt entfernen. Die Rechnung lehrt, dass z. B. bei Anwendung von Luft von 300° der Schmelzraum doppelt so gross wird. Hierbei ist aber vorausgesetzt, dass die Beschickung und das Brennmaterial unverändert bleiben, und dass die in gleichen Zeiten in den Ofen strömenden Luftquanta (auf Luft von gleicher Temperatur bezogen) gleich gross seien.

In der Praxis findet nun das Letztere nicht statt, da man — und dies ist ja eben, was man bezweckt — die Menge des Brennmaterials vermindert, und zwar entweder so weit, dass die Produktion des Ofens die frühere bleibt, oder, was gewöhnlich geschieht, nur bis zu dem Grade, dass gleichzeitig an Brennmaterial erspart, und die Produktion vergrössert wird. Scheerer hat gezeigt, dass mit Rücksicht auf diese Kohlenersparniss eine einfache Formel den wahren Effekt der erhitzten Luft angiebt, und dass die Erfahrungen in den verschiedenen Gegenden mit der Rechnung recht gut übereinstimmen. Er spricht es als bewiesen aus: dass die grössere Wirksamkeit des heissen Windes einfach eine Folge der grösseren Wärme sei, welche in den Ofen gelangt. Die durch die erhitzte Luft im Gestell des Hohofens erzeugte höhere Temperatur ist der Bildung des weissen Roheisens entgegen, ihr Vortheil wird sich mithin da vorzüglich zeigen, wo strengflüssige Beschikkungen zu grauem Roheisen verschmolzen werden.

Eine Folge des heissen Windes ist zugleich grössere Flüssigkeit der Schlacken, die deren vollständigere Scheidung vom Eisen begünstigt. Doch hat seine Erhitzung eine Grenze, die allerdings nach der Beschaffenheit der Beschickung und des Brennmaterials verschieden sein muss, über die man jedoch ohne Nachtheil für die Qualität des Eisens nicht hinausgehen darf. So viel scheint ausgemacht zu sein, dass das Roheisen mit steigender Hitze mehr Kiesel aufnimmt *), an Haltbarkeit verliert und schwieriger zu verfrischen ist.

Man hat über die Vorzüge und Nachtheile des heissen Win-

*) Durch Bodemann's Analysen (Poggend. Ann. B. 55. S. 485) direkt nachgewiesen.

des in Betreff der Beschaffenheit des Eisens sehr viel gestritten *), ohne jedoch zu ganz positiven Resultaten gelangt zu sein. Nur die Ersparung an Brennmaterial, ein allerdings sehr wichtiges Moment, steht fest.

Die Hohofengase.

Die die Beschickung durchdringenden und an der Gicht ausströmenden Gase bilden die Gichtflamme, indem ihre brennbaren Gemengtheile noch hinreichend stark erhitzt sind, um sich dort mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden, d. h. zu verbrennen. Aber erst seit Einführung der heissen Gebläseluft, und besonders seit Fabre du Faur in Wasseralfingen sie als Brennmaterial zu benutzen vorschlug, hat man ihrer Zusammensetzung grössere Aufmerksamkeit geschenkt.

Das Gasgemenge des Hohofens besteht aus Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Wasserstoff und Wasserdampf, die jedoch nicht in allen Theilen des Schachts gleichzeitig und nicht überall in demselben Verhältniss auftreten. Sie sind, abgesehen vom Stickstoff, theils direkte oder indirekte Verbrennungsprodukte des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, wie Kohlenoxyd, ein Theil der Kohlensäure und des Wasserdampfs; theils durch die Hitze aus den Brennstoffen oder aus der Beschickung abgeschieden oder gebildet, wie ein Theil der Kohlensäure und des Wasserdampfs, die Kohlenwasserstoffgase und der Wasserstoff, welche letztere wieder zum Theil verbrennen.

Die brennbaren Gemengtheile der Ofengase sind: Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlenwasserstoff. Könnten sie im Ofen vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden, so würde nicht ein so grosser Wärmeverlust, wie in der Wirklichkeit, stattfinden.

Es mögen zuerst die Resultate der chemischen Untersuchung und dann die Betrachtungen folgen, zu denen sie Anlass geben.

Bunsen untersuchte die Gase des Hohofens von Veckerhagen, welcher 20¾ Fuss hoch ist, mit Holzkohlen und er-

*) S. z. B. die Aufsätze von Scheliessnig, Mayrhofer, G. Tunner, Wachler in der berg- und hüttenm. Zeitg. und im Bergwerksfreund.

hitzter Luft betrieben wird, die eine Temperatur von 150° bis 300° C. besitzt, und mit einer Pressung von 16 bis 17 Zoll Wassersäule in den Ofen strömt *).

Hier, wie später, ist angegeben, wie viel Volume der einzelnen Gase in 100 Vol. des ganzen Gemenges enthalten sind, nach Abzug des Wasserdampfs. Sie wurden in verschiedenen Höhen des Ofenschachts aufgefangen und untersucht.

Höhe über d. Form	$5\frac{3}{4}'$	$8\frac{3}{4}'$	$11\frac{3}{4}'$	$13\frac{1}{4}'$	$14\frac{3}{4}'$	$16\frac{1}{4}'$	$17\frac{3}{4}'$
Stickstoff . . .	64,58	61,45	63,89	62,47	66,29	62,25	62,34
Kohlensäure . .	5,97	7,57	3,60	3,44	3,32	11,14	8,77
Kohlenoxyd . .	26,51	26,99	29,27	30,08	25,77	22,24	24,20
Grubengas . .	1,88	3,84	1,07	2,24	4,04	3,10	3,36
Wasserstoffgas .	1,06	0,15	2,17	1,77	0,58	1,27	1,33

Langberg und Scheerer haben die Gase des Hohofens von Bärum in Norwegen untersucht, welcher 28 Fuss hoch ist, und mit Luft von 200 bis 230° C. gespeist wird, die unter einem Druck von 14 Linien Quecksilber einströmt **).

Höhe über der Form	10′	13′	$15\frac{1}{2}'$	18′	$20\frac{1}{2}'$	23′
Stickstoff	64,97	66,12	64,28	63,20	62,65	64,43
Kohlensäure	5,69	8,50	4,27	12,45	18,21	22,20
Kohlenoxyd	26,38	20,28	29,17	18,57	15,33	8,04
Grubengas	0	1,18	1,23	1,27	1,28	3,67
Wasserstoff	2,96	3,92	1,05	4,51	2,53	1,46

Heine untersuchte die Gase des Hohofens von Mägdesprung am Harz, welcher 31 Fuss hoch ist, und gleichfalls mit heisser Luft betrieben wird***). Sie wurden nur in 10 Fuss Teufe unter der Gicht aufgefangen, jedoch bei verschiedenem Ofengange, und sind die Resultate auf 0° und 0,76 M. Bar. reducirt.

	Gaargang.	Darstellung von halbirtem Roheisen.	Rohgang.
Stickstoff	60,33	58,93	61,17
Kohlensäure	2,17	2,23	3,41
Kohlenoxyd	36,42	38,39	34,09
Grubengas	0,54	0	0,74
Wasserstoff	0,54	0,45	0,59

*) Poggend. Ann. Bd. 46. S. 193.

**) A. a. O. Bd. 60. S. 489.

***) Berg- und Hüttenm. Zeitung. 1842. S. 807.

Ebelmen untersuchte die Hohofengase von Clerval und Audincourt, welche zum Theil mit Holz betrieben werden. Allein seine von den übrigen abweichende Resultate, so wie das Fehlen des Kohlenwasserstoffs, beruhen auf Mängeln der von ihm angewandten eudiometrischen Methode, wie Bunsen und Scheerer gezeigt haben.

Ein Blick auf die angeführten Resultate zeigt zunächst das nothwendige Alterniren in dem Mengenverhältniss von Kohlenoxyd und Kohlensäure. Zugleich aber bemerkt man, dass der Gehalt an Kohlensäure in einer Höhe von 13 bis 15 Fuss über der Form sein Minimum erreicht, und von da an bis zur Gicht zunimmt, indem hier durch die Hitze die Kohlensäure der Beschickung (des Kalksteins) ausgetrieben wird.

Bunsen unterscheidet drei über einander liegende Regionen des Ofenschachts, nämlich 1. die obere, bis 4 Fuss unter die oberste Kohlengicht hinabreichend, gleichsam ein Röst- und Brennofen, in welchem die Gase reich an Kohlensäure und Wasserdampf sind. 2. die mittlere, bis zu den unteren Teufen der Rast sich erstreckend, der Reduktionsraum, durch grossen Reichthum an Kohlenoxyd bezeichnet. 3. das Gestell oder der Schmelzraum, in welchem die Bildung von Roheisen und Schlacke vor sich geht.

Die Zusammensetzung der Ofengase giebt zugleich Aufschluss über das Quantum der verloren gehenden Wärme, indem sich die Menge des in den Gichtgasen enthaltenen Sauerstoffs zu der zu ihrer Verbrennung erforderlichen verhält, wie die im Schacht entwickelte Wärme zu der verlorenen. Bunsen berechnete, dass hiernach beim Hohofen von Veckerhagen 49,5 p. C. des Brennmaterials nicht zur Benutzung gelangen. Dazu kommt nun aber noch, dass die Gichtgase mit einer gewissen höheren Temperatur entweichen, und die dazu erforderliche Wärme wird dem Ofen gleichfalls entzogen. Sie allein entspricht 25 p. C. des Brennmaterials, so dass dreiviertel des Ganzen im Ofen selbst nicht zur Benutzung gelangen. Ein Zwölftel des unbenutzten Brennstoffs würde bei jenem Hohofen die zu seinem Betrieb nöthige Dampfkraft liefern. Diese Umstände bedingen aber die wichtige Benutzung der Hohofengase.

Bunsen hat in neuerer Zeit die Gase der mit Stein-

kohlen betriebenen englischen Hohöfen sehr ausführlich untersucht *).

Das Folgende enthält die Resultate der Gasanalysen von dem Hohofen von Alfreton in Derbyshire, welcher 36¾ Fuss hoch ist, und mit heissem Winde von 330° C. betrieben wird, der eine Pressung von 6¾ Zoll Quecksilbersäule hat.

Höhe über der Form	2¾	12¾	16¾	22¾	25¾	31¾ Fuss
Stickstoff	58,05	56,75	60,46	50,95	52,57	55,35
Kohlensäure	0	10,08	10,83	9,10	9,41	7,77
Kohlenoxyd	37,43	25,19	19,48	19,32	23,16	25,97
Grubengas	0	2,33	4,40	6,64	4,58	3,75
Oelbildendes Gas	0	0	0	1,57	0,65	0,43
Wasserstoff	3,18	5,65	4,83	12,42	9,83	6,73
Cyan	1,34	0	0	0	0	0

Die unterscheidende Eigenthümlichkeit dieser Ofengase ist durch die Destillationsprodukte der Steinkohle bedingt, welche in der mittleren und oberen Region des Ofenschachts auftreten, weshalb dort die Kohlenwasserstoffe ihr Maximum haben müssen. Nach Anleitung besonderer sorgfältiger Versuche über die Zusammensetzung der gasförmigen Destillationsprodukte der für den Ofen angewandten Steinkohlen lässt sich annehmen, dass noch andere flüchtige Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, so wie Schwefelwasserstoff und Ammoniak sich bilden müssen.

Da es entschieden ist, dass das Grubengas (und noch weniger ein anderer Kohlenwasserstoff) niemals in Folge von Wasserzersetzung durch glühende Kohlen entsteht, und es dennoch in bedeutender Tiefe auftritt, so muss die Region, in welcher die Verkoakung der Steinkohlen im Ofen erfolgt, mehr als 24 Fuss unterhalb der Gicht hinabreichen. Und da in 14 Fuss Teufe unter der Gicht die Gase das Maximum von Wasserstoff enthalten, so lässt sich daraus schliessen, dass hier der Destillationsprozess der Steinkohle am lebhaftesten vor sich geht. Ihm ist es auch zuzuschreiben, dass zwischen der Menge von Kohlenoxyd und Kohlensäure nicht eine solche Abhängigkeit stattfindet, wie bei den Holzkohlenhohöfen. Ferner nimmt

*) Report of the fifteenth meeting of the British Association for the advancement of Science. Uebersetzt im Journ. f. prakt. Chem. Bd. 42. S. 145 ff.

das Verhältniss des Sauerstoffs zum Stickstoff hier nach oben hin ab, während es bei den Holzkohlenhohöfen zunimmt.

Die Gase selbst bestehen: 1. aus den Destillationsprodukten der Steinkohle; 2. aus den Verbrennungsprodukten jener, und 3. aus der Kohlensäure des Kalksteins der Beschickung.

Bunsen schliesst aus seinen Versuchen, dass bei diesen mit Steinkohlen und heisser Luft betriebenen Hohöfen die Reduktion des Erzes und die Abscheidung der Kohlensäure aus dem Kalkstein bereits in der Höhe der Rast erfolge, während sie bei dem niedrigeren Hohofen von Veckerhagen erst 5 Fuss unter der Gicht eintritt, bei dem höheren Ofen von Bärum dagegen schon tiefer erfolgt, und dass die noch grössere Tiefe bei den englischen Hohöfen durch die grossen Dimensionen der aufgegebenen Erz- und Steinkohlenstücke (letztere bis zu ½ Kubikfuss), und durch die 6- bis 7fach stärkere Pressung des Windes befördert werde.

Schon durch den Geruch bemerkt man in den Gasen der Steinkohlen-Hohöfen die Gegenwart von Ammoniak, und da z. B. der Hohofen von Alfreton, welcher in 24 Stunden 278½ Ctr. Steinkohlen verzehrt, wenn das Ammoniak durch Chlorwasserstoffsäure condensirt würde 2,14 Ctr. Salmiak liefern könnte, so ist es nöthig, darauf hinzuweisen, dass eine Produktion dieses werthvollen Salzes als Nebenprodukt versucht werden möchte.

Das Auftreten des Cyans unmittelbar über der Form ist gleichfalls theoretisch und praktisch in gleichem Grade interessant. Dass dieses Gas, mit Kalium verbunden, eine reichliche Menge Cyankalium erzeugt, wurde bereits Seite 94 angeführt.

Was den Verlust an Brennmaterial betrifft, so werden in dem Hohofen von Alfreton nur 16,5 p. C. desselben realisirt.

Stickstoff und Sauerstoff stehen in den Hohofengasen in der Formgegend in dem Verhältniss wie in der atmosphärischen Luft; nach oben hin nimmt jedoch die Sauerstoffmenge in Folge der Reduktion der Eisenoxyde zu. So ist z. B. bei dem Hohofen von Bärum jenes Verhältniss:

10 Fuss	über	der	Form	=	79	: 21,16
18	„	„	„	=		: 24,35
23	„	„	„	=		: 31,28

Bei Steinkohlenhohöfen scheint das Umgekehrte stattzufinden, was nach Bunsen in der Oxydation des Cyankaliums seinen Grund hat.

Wenn die Hohofengase als Brennmaterial dienen sollen, so müssten sie natürlich in derjenigen Höhe des Schachts abgeleitet werden, in welcher das Gemenge das Maximum an brennbaren Gasen enthält. Dies kann indessen, da sie für den Schmelzprozess selbst von Wichtigkeit sind, nicht gerade an einem solchen Punkte, sondern erst in grösserer Höhe, etwa in dem oberen Drittel des Schachts geschehen. Bei Steinkohlenhohöfen können sie sogar mit grösserem Vortheil noch höher hinauf abgeleitet werden, als bei Holzkohlenhohöfen, und bei dem grösseren Druck, mit dem sie durch den Ofen strömen (0,12 bis 5 engl. Zoll Wasserdruck in den verschiedenen Teufen) ist ihre Ableitung auch leichter.

In der Nähe der Gicht sind die Gase zu reich an Wasserdämpfen. Man müsste sie zunächst abkühlen, und alsdann wieder erhitzen, um sie mit Vortheil verbrennen zu können. Kennt man die Zusammensetzung der Hohofengase, so lässt sich ihre absolute Heizkraft und die zu ihrer Verbrennung nöthige Luftmenge leicht ermitteln, indem man nur berechnet, wieviel Sauerstoff erforderlich ist, um ihr Kohlenoxydgas zu Kohlensäure, ihr Wasserstoffgas zu Wasser, und ihre Kohlenwasserstoffe zu Kohlensäure und Wasser zu verbrennen, wobei folgende Verbindungsverhältnisse als Basis dienen:

1 Vol. Kohlenoxyd ($\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff enthaltend) erfordert $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff, und bildet 1 Vol. Kohlensäure.

1 Vol. Wasserstoff erfordert $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff, und bildet 1 Vol. Wasserdampf.

1 Vol. Grubengas (2 Vol. Wasserstoff enthaltend) erfordert 2 Vol. Sauerstoff, und bildet 1 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Wasserdampf.

1 Vol. ölbildendes Gas (2 Vol. Wasserstoff enthaltend) erfordert 3 Vol. Sauerstoff und bildet 2 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Wasserdampf.

Man findet, mit Zugrundelegung der vorhandenen Analysen, dass wenn die Gase an den günstigsten Punkten dem Ofen entzogen werden, die absolute Heizkraft

von Holzkohlen-(Hohofen)gasen = 0,08
„ Koaks- „ = 0,1
„ Steinkohlen- „ = 0,2

wenn die des Kohlenstoffs = 1 gesetzt wird.

Ihre specifische Heizkraft ist bei ihrem geringen specifischen Gewicht sehr klein, so dass z. B. 1 Kubikzoll Holzkohle beim Verbrennen ebensoviel Wärme liefert als 1 Kubikfuss Holzkohlengas.

Ihre Verbrennungstemperatur würde, wenn Dulong's Bestimmungen bei der Berechnung angewandt werden, folgende sein;

für Holzkohlengase etwa 1350° C.
„ Koaksgase „ 1750° C.
„ Steinkohlengase „ 1875° C.

Um an einem Beispiel die zur Verbrennung von Ofengasen erforderliche Luftmenge nachzuweisen, mögen die an dem Hohofen von Veckenhagen 14½ Fuss über der Form abgeleiteten Gase dienen.

100 Kubikfuss derselben enthalten 25,77 Kubikfuss Kohlenoxyd, 4,04 Kubf. Grubengas und 0,58 Kubf. Wasserstoff.

Nach dem zuvor Angeführten bedürfen die 25,77 Kubikfuss Kohlenoxyd zur Verbrennung 12,885 Kubf. Sauerstoff; die 4,04 Kubf. Grubengas 8,08 Kubf., und die 0,58 Kubf. Wasserstoff 0,29 Kubf. Sauerstoff, in Summa 21,255 Kubf. Sauerstoff, welche (100 Vol. Luft = 20 Vol. Sauerstoff) = 106,275 Kubf. Luft sind.

Theorie des Hohofenprozesses.

Nach Allem, was bis jetzt über diesen Prozess angeführt worden, bleibt nur noch wenig über die chemische Thätigkeit der auf einander wirkenden Stoffe zu sagen übrig.

Die Kohle verbrennt in der Umgebung der Form auf Kosten des Sauerstoffs der Gebläseluft zu Kohlensäure. Diese, mit den glühenden Kohle in Berührung, wird fast vollständig in Kohlenoxyd verwandelt. Freier Sauerstoff gelangt bei regelrechtem Schmelzgange nicht in die oberen Teufen des Schachts und deshalb kann hier auch keine Verbrennung weder des Kohlenoxyds, noch der aus Holzkohlen, gleichwie aus rohen Brennstoffen durch die Hitze ausgetriebenen Kohlenwasserstoffe erfolgen. Sie steigen also zur Gicht auf, gemengt mit dem Stickstoff der Luft und mit Kohlensäure, welche theils der beim Verbrennen gebildete und nicht in Kohlenoxyd umgewandelte Antheil ist, theils durch die Hitze aus der Beschikkung frei gemacht wird.

Erzgichten und Kohlengichten sinken getrennt allmälig nie-

der, aber das Eisenoxyd der Erze ist schon reducirt lange bevor die Masse in das Niveau der Form tritt, wo Schmelzung und Bildung von Roheisen erfolgen, denn die im Vorhergehenden angeführten Untersuchungen lehren, dass in der Höhe des grössten Schachtdurchmessers die Ofengase schon Sauerstoff in einem grösseren Verhältniss zum Stickstoff enthalten, als die atmosphärische Luft.

Bei der höchst unvollkommenen, ja nur auf einige wenige Punkte beschränkten Berührung der Kohle und des Erzes in einer solchen Höhe kann die Reduktion des letzteren kaum der Kohle zugeschrieben werden, die weder flüchtig noch schmelzbar ist. Verfolgt man die Veränderung, welche compakte Massen von Eisenoxyd im Hohofen erfahren, so bemerkt man ein allmäliges Fortschreiten der Reduktion von aussen nach innen. Zunächst wird das Aeussere in Eisenoxydul verwandelt, während der Kern noch unverändertes Oxyd ist; später wird jenes zu metallischem Eisen und der Kern geht dann gleichfalls zuerst in Oxydoxydul, zuletzt in Metall über. Gerade diese successive Veränderung in der festen Masse beweist, dass nicht die Kohle die Reduktion bewirkt. Es sind die reducirenden kohlenstoffhaltigen Gase, vor allem Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff, welche die Reduktion der Eisenerze hervorbringen. Nur gasförmige Substanzen sind fähig, in die durch Reduktion eines Oxyds aufgelockerte Masse immer tiefer einzudringen und jene zu vollenden, was bei festen Körpern, wie Kohle, nicht denkbar ist. Aus dem Kohlenoxyd wird Kohlensäure, welche ohne Zweifel durch die Umgebung wieder in Kohlenoxyd zurückgeführt wird; der Kohlenwasserstoff bildet Kohlensäure und Wasserdampf.

Le Play wies schon vor längerer Zeit nach, dass, wenn Stücke von Eisenoxyd und Kohle, beide getrennt von einander, in einem lufterfüllten Raume geglüht werden, eine Bildung von Kohlenoxyd und in Folge derselben eine Reduktion erfolgt. Er hat mit Recht angenommen, dass ganz derselbe Vorgang bei der Reduktion aller Metalloxyde durch Kohle in Schachtöfen oder in Kohlentiegeln stattfindet. Denn jede Kohle enthält in Folge ihrer Struktur eine verhältnissmässig grosse Menge Luft in ihren Zwischenräumen im verdichteten Zustande, und da sie ausserdem noch Wasserstoff und Sauerstoff enthält,

so muss sie beim Glühen nothwendigerweise Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff liefern. Bereits S. 46 wurde der gasförmigen Produkte erwähnt, welche gut gebrannte Holzkohlen beim Erhitzen liefern.

Ob die Kohle als solche, da wo sie mit dem Oxyde in unmittelbare Berührung kommt, reducirend wirke, ist noch zweifelhaft, und wird von einigen Metallurgen, wie Ebelmen, ganz geläugnet.

Eben so unentschieden ist es, ob die Bildung des Roheisens in dem Gestell des Ofens auf Rechnung der Kohle oder jener kohlenstoffhaltigen Gase zu setzen ist, doch spricht auch hier die Wahrscheinlichkeit viel mehr zu Gunsten der letzteren. Denn ausser dem, was bei Gelegenheit der Cementstahlbereitung später darüber angeführt ist, steht durch direkte Versuche fest, dass Kohlenoxydgas schon in mässiger Glühhitze Eisenoxyd zuerst reducirt und dann Kohleneisen bildet *), und dass Kohlenwasserstoff sehr leicht Eisen in Kohleneisen verwandle, wird gleichfalls später beim Stahl nachzuweisen sein.

Stabeisen.

Die Eigenschaften des Stabeisens wurden bereits beim Eisen angegeben. Es ist daher nur noch sein Gehalt an anderen Stoffen in Betracht zu ziehen.

Jedes Stabeisen enthält Kohlenstoff und die übrigen im Roheisen vorkommenden Stoffe, nur in geringerer Menge. Dies letztere gilt insbesondere von der Kohle; denn obgleich es einen allmäligen Uebergang vom Stabeisen zum Stahl giebt, der durch den steigenden Kohlengehalt vorzugsweise bedingt wird, so muss man $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ p. C. Kohle als die Grenze betrachten, als das Maximum, wenn das Produkt noch als Stabeisen gelten soll. In gutem hartem Stabeisen sind wenigstens noch 0,1 p. C., und im weichsten noch 0,02 p. C. Kohle enthalten. Nur sogenanntes verbranntes Eisen ist frei von Kohle.

Hiernach ist jedes Stabeisen ein Gemenge von Eisen mit etwas Kohleneisen.

In Folge des Kohlenstoffgehalts zeigt das Stabeisen beim Auflösen in verdünnten Säuren Erscheinungen ähnlicher Art

*) De oxidi carbonici vi reducenti. Diss. auct. C. Stammer. p. 13.

wie das Roheisen. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas hat nämlich denselben Geruch, wie das bei der Auflösung des Roheisens, es führt also eine Kohlenstoffverbindung mit sich; ferner bleibt stets eine kohlige Masse zurück, welche anfangs schwarz, magnetisch und eisenhaltig ist, nach längerem Behandeln mit der Säure aber braun wird, d. h. sich ganz so verhält, wie die aus der chemisch gebundenen Kohle des Roheisens entstehende Substanz. Nur concentrirte Säuren bewirken eine vollständige Auflösung des Stabeisens.

Analysen von Stabeisen. Ob manches Roheisen gar keine Kohle enthält, wie Thompson von dem von Low-Moor und Wales behauptet, muss noch weiter untersucht werden.

1. Schwedisches Stabeisen, sehr hart, beste Sorte, wie sie im Handel vorkommt. Karsten.

2. Desgleichen. Gay-Lussac und Wilson.

3. Desgleichen. Dieselben.

4. Bestes Dannemora-Eisen. Thompson.

5. Vom Mägdesprung am Harz.

a. nach schwäbischer Methode gefrischt:

α, β, weicher, γ.

b. nach Mägdesprunger Methode gefrischt:

α. etwas härter; β, sehr gut, weich; γ, härter, sehr dicht.

Sämmtlich von C. Bromeis.

6. a. und b. Von Rybnik in Oberschlesien. Aus Brauneisenstein. Karsten.

7. Gewöhnliches von Siegen; aus Spath- und Brauneisenstein. Derselbe.

8. a. und b. Von Kreuzburger Hütte in Oberschlesien, aus Sphärosiderit. b. Beste Sorte. Derselbe.

9. Von Malapane in Oberschlesien. Aus Brauneisenstein. Verschiedene Proben. Derselbe.

	1.	2.	3.	4.
Kohlenstoff	0,3874	0,293	0,24	0,26
Kiesel *)		Spur	0,025	0,03
Phosphor		0,077	Spur	
Mangan		Spur	Spur	0,05

*) Wo keine Bezeichnung, ist der Stoff nicht bestimmt worden.

	5. a. α.	β.	γ.	5. b. α.	β.	γ.
Specifisches Gewicht	7,8519	7,8298	7,8279	7,826	7,7987	7,7694
Chem. gebund. Kohlenstoff	0,380	0,354	0,338	0,287	0,104	0,066
Ungebundener „	0,029	Spur	0,060	0,260	0,229	Spur
Kiesel	0,044	0,024	0,024	Spur	0,067	Spur
Kupfer	0,320	0,446	0,240	0,412	0,048	0,048
Mangan	0,303	0,240	0,384	0,294	0,347	0,268

	6. a.	6. b.	7.	8. a.	8. b.	9.
Kohlenstoff .	0,092	0,0876	0,073	0,0265	0,0223	0,01 — 0,[illegible]
Kiesel . . .	0,0258	0,0769		Spur	0,0178	Spur — 0,1298
Schwefel . .	0,00675	0,00715	0,006	0,00044	0,0006	Spuren.

Ausser der Kohle, mit deren Menge die Härte des Eisens zunimmt, findet man, wie schon bemerkt, fast alle Bestandtheile des Roheisens im Stabeisen wieder, wenngleich meist nur in geringer Menge.

Kiesel. Seine Menge kann bis auf 0,1 p. C. und noch darüber steigen. Nach Karsten enthält gutes Stabeisen nie weniger als 0,05 p. C. (dem widerspricht die An. 5b. β.). Obwohl der Kiesel nach Berzelius die Geschmeidigkeit des Eisens nicht vermindert, so macht er es doch nach Boussingault und A. härter (ebenfalls im Widerspruch mit der angeführten Analyse). Aber Karsten's Versuche haben gezeigt, dass ein grösserer Kieselgehalt die Festigkeit des Eisens beeinträchtigt, und dass das sogenannte faulbrüchige Eisen seine schlechte Qualität dem Kiesel verdankt, die schon bei 0,27 p. C. deutlich hervortritt.

Während im Roheisen die Menge des Kiesels 0,01 bis 3,3 p. C. ausmacht, beträgt sie in den angeführten Stabeisenanalysen im Mittel nur 0,03 p. C., wird also durch den Frischprozess grossentheils abgeschieden.

Schwefel. Spuren möchten in dem meisten Stabeisen sich auffinden lassen; in den gewöhnlichen Sorten findet man aber höchstens 0,008 p. C. Nach Karsten ist 0,01 p. C. die Grenze für die Brauchbarkeit des Eisens, denn wenn auch vielleicht noch andere Körper das Eisen rothbrüchig machen können, so ist dies doch vom Schwefel erwiesen, und welche

geringe Menge dazu gehört, ergiebt sich daraus, dass ein absichtlich dargestelltes im höchsten Grade rothbrüchiges Eisen, welches in der Hitze wegen iefert Kantenbrüche sich nicht vollständig ausschmieden liess, nach Karsten nur 0,03375 p. C., d. h. nicht ganz 34 Theile Schwefel in 100000 Theilen Eisen enthielt.

Ein Vergleich mit dem Schwefelgehalt des Roheisens lehrt, dass derselbe im Stabeisen ziemlich derselbe ist, mithin beim Frischen und Puddeln nicht abgeschieden wird. Eben deshalb kann zur Erzeugung von gutem Stabeisen nur solches Roheisen gewählt werden, welches aus guten, möglichst schwefelfreien Beschickungen erblasen wurde.

Phosphor findet sich nach Karsten in jedem Stabeisen, doch selten mehr als 0,05 p. C. Ein grösserer Gehalt bewirkt, dass das Eisen sich gut, selbst schneller als anderes schweissen lässt, aber bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Hammer wenig fest, d. h. kaltbrüchig ist, und wenn auch andere Stoffe diesen Fehler bewirken können, so ist doch der Phosphor die gewöhnlichste Ursache. Indessen gehört viel mehr Phosphor als Schwefel dazu, um das Eisen in gleichem Grade zu verschlechtern. Nach Karsten enthielt eine Probe sehr guten Stabeisens aus Wiesenerzen 0,3 p. C. Phosphor; bei 0,5 p. C. erträgt es noch die Schlagprobe, erst bei 0,75 — 0,8 p. C. tritt eigentlicher Kaltbruch hervor. Bei 1 p. C. ist das Eisen nur noch zu wenigen Zwecken brauchbar.

Da der Phosphorgehalt im Roheisen im Allgemeinen viel grösser ist, so geht schon daraus hervor, dass der grösste Theil beim Frischen oxydirt und abgeschieden wird.

Kupfer. Man glaubt, dass dies Metall das Eisen gleichfalls rothbrüchig mache. Nach Karsten vermindern 0,286 p. C. Kupfer zwar die Festigkeit des Eisens eben nicht in sehr hohem Grade, wohl aber die Schweissbarkeit. Nach Stengel tritt Rothbruch erst bei 0,44 p. C. ein. Dies kann aber wohl nicht unbedingt wahr sein, da unter den angeführten Analysen 5. $\alpha.\beta.$, die von gutem weichem Stabeisen herrührt, ebensoviel gegeben hat.

Merkwürdig ist es, dass die Stabeisensorten von Mägdesprung reicher an Kupfer sind als die dortigen Roheisen. Das Metall scheint also beim Frischen wenigstens gar nicht abgeschieden zu werden.

Mangan. Das Maximum, welches Karsten fand, waren

1,05 p. C., und das Eisen war ganz tadellos. Im Allgemeinen glaubt man, das Mangan mache das Eisen härter; allein nie kann letzteres dadurch stahlartig werden, denn eine solche Aenderung in den Eigenschaften hängt ganz von der Kohle ab.

Vergleicht man die Analysen Nr. 5. mit denen des Roheisens, aus welchem das Stabeisen dargestellt wurde (S. 68, Nr. 4, 9, 10, 11.), so ergiebt sich, dass auch das Mangan beim Frischprozess grösstentheils oxydirt und abgeschieden wird.

Darstellung des Stabeisens.

Es wurde schon im Verlauf des Früheren angedeutet, dass man allerdings Stabeisen direkt aus Erzen gewinnen könne, indem man nämlich eine theilweise Reduktion eintreten, und auf das entstandene Kohleneisen das noch vorhandene Eisenoxyd nebst einem Luftstrom wirken lässt. Diese Bedingungen werden in niedrigen und weiten Schmelzräumen erfüllt. Die sogenannten Rennfeuer oder Luppenfeuer, in denen der Prozess vor und unter der Form erfolgt, und welche noch hie und da (Steiermark, Illyrien, Italien, Schweden, Afrika, Asien) üblich sind, geben daher Roheisen oder ein stahlartiges Produkt.

Auf einem anderen Wege hat man in neuerer Zeit die direkte Darstellung des Stabeisens versucht. Nach einer Mittheilung von Thoma *) soll das geröstete und gepulverte Eisenerz mit Pulver von Holzkohlen, Koaks oder Steinkohlen (auf 100 Eisen 40 Kohle) gemengt, und in Parthien von 2 bis $2\frac{1}{2}$ Ctr. in einem Puddelofen behandelt werden, bis das Eisen reducirt, und das entstandene Kohleneisen wieder entkohlt ist, worauf die entstandenen Rohluppen im Frischheerde bei Holzkohlen durch einmaliges Niedergehen gaar gemacht werden. Das Eisen soll von vorzüglicher Beschaffenheit sein.

In Oestreich hat v. Gersdorff **) versucht, Spatheisenstein, der in einem Flammofen geröstet worden, mit Kohlenpulver in Tiegeln zu reduciren. Allein es haben sich bis jetzt noch keine günstigen Resultate ergeben, da das Eisen zwar reducirt wurde, aber sich nicht ausschmieden liess.

Der allgemein befolgte Weg, Stabeisen zu erhalten, besteht

---

*) Berg- und hüttenm. Zeitung. 1843. S. 241.

**) A. a. O. 1843. S. 320. 577.

darin, Roheisen theils durch den freien Sauerstoff der Luft, theils durch den gebundenen Sauerstoff von oxydirtem Eisen die Kohle und die übrigen Stoffe zu entziehen. Dieser Prozess heisst der Frischprozess, wenn er in offenen Heerden, Frischfeuern (Zerrennheerden) erfolgt; der Puddlingprozess aber, wenn er in Flammöfen vorgenommen wird.

In theoretischer Beziehung stimmen beide durchaus überein. Bei beiden wird das Roheisen keinesweges vollständig von den übrigen Stoffen, besonders der Kohle, befreit, ja ein gewisser Kohlengehalt des Stabeisens ist für seine Härte nothwendig. Da aber das schmelzende Roheisen in dem Maasse, als es in Stabeisen übergeht, seinen flüssigen Zustand verliert und eine weiche knetbare Masse bildet, so lässt sich der erforderliche Zustand der Gaare zuletzt nur durch sorgfältiges mechanisches Bearbeiten der Masse erreichen.

Es ist leicht einzusehen, dass, je reiner das Roheisen, um so leichter auch seine Verwandlung in Stabeisen ist. Weisses Roheisen, vorzüglich das mit geringerem Kohlengehalt, ist das vorzüglichste, weil es in geringer Hitze nicht so rasch schmilzt und so dünnflüssig wird wie graues, sondern vor dem Schmelzen erweicht, lange in einem dickflüssigen Zustande bleibt und daher der Wirkung oxydirender Einflüsse eine grössere Oberfläche darbietet, auch sein chemisch gebundener Kohlenstoff leichter oxydirt wird, als der Graphit des grauen Roheisens. Wenn aber wegen der Beschaffenheit der Erze, des Brennmaterials und der Ofenconstruktion graues Roheisen erblasen werden muss, so wird dasselbe durch einen vorbereitenden Prozess in weisses Roheisen verwandelt.

Der Frischprozess.

Die sehr zahlreichen Modifikationen der eigentlichen Heerdfrischerei werden zum Theil durch die Natur des Roheisens und dadurch hervorgerufen, dass entweder eine solche vorläufige Verwandlung in weisses Roheisen erfolgt oder nicht.

Alles zum Frischen in Heerden kommende Roheisen ist entweder gaarschmelzendes oder rohschmelzendes. Jenes ist das weisse unmittelbar in Stabeisen übergehende, dieses das graue, welches längere Zeit bedarf und deshalb mehrfache Operationen erfordert.

Wird gaarschmelzendes Roheisen ohne weitere Vorbereitung verfrischt, so giebt dies die Einmalschmelzerei (und deren Unterabtheilungen: Steirische, Siegensche, Wallonenschmiede, Osemundschmiede). Wird es dagegen zuvor in Gestalt dünner Scheiben (Blattel) erhitzt (gebraten), so entsteht die Bratfrischschmiede.

Das rohschmelzende Roheisen wird entweder nur in einem Heerde verfrischt, die deutsche Frischschmiede, welche im nördlichen Deutschland am verbreitetsten ist, oder in zwei getrennten Heerden, die Zerrennarbeit. Bei dieser wird graues Roheisen in dem Hartzerrennheerde eingeschmolzen, in Scheiben abgehoben, welche gebraten, d. h. durch Wirkung der Gebläseluft theilweise entkohlt, und dann in dem Weichzerrennheerde ohne Aufbrechen gefrischt werden.

An manchen Orten hat man das zum Verfrischen bestimmte Roheisen auch noch auf andere Art vorzubereiten gesucht. So z. B. durch Ablöschen in Wasser, wie unter andern zu Janon in Frankreich, wo man mit gutem Erfolge das Eisen in 24 gusseiserne Zainformen fliessen lässt, welche durch Wasser abgekühlt werden, worauf es zuerst mit Kalkmilch, dann mit Wasser übergossen wird *). Oder schon im Gestell des Hohofens, indem man den Windstrom darauf wirken lässt (Läutern), oder auch Einschmelzen in einem Flammofen mit Zusatz von Frischschlacken. Das zum Puddeln kommende Roheisen wird in einem geschlossenen Heerde (Feineisenfeuer) bei Koaksfeuer weiss gemacht, wovon später die Rede sein wird.

Das Roheisen wird für das Verfrischen in passender Form, in nicht zu dicken Massen angewandt. Das Brennmaterial sind ausschliesslich Holzkohlen. Zuschläge, zu denen die Frischschlacken und Hammerschlag nicht gerechnet werden dürfen, kommen nur ausnahmsweise zur Anwendung. Bei phosphorreichem Roheisen setzt man nach dem Einschmelzen 2 bis 10 p. C. gepochten Kalkstein hinzu. Mit Sand bedeckt man die Oberfläche des Eisens, wenn sich auf ihr eine strengflüssige Decke von Oxyd gebildet hat. Andere den Prozess und die Reinigung des Eisens befördernde Mittel sind theils unpraktisch theils zu kostbar.

*) Bergwerksfreund. 1845. S. 550.

Die Umwandlung in Stabeisen darf, besonders bei minder reinem Roheisen nicht zu rasch erfolgen, das Eisen darf nicht zu bald gaar gehen, damit die Oxydation des Kiesels, Phosphors etc. und ihre Abscheidung Zeit finde. Andererseits darf der Prozess nicht zu sehr verzögert werden, das Eisen roh gehen, wobei in Folge der Oxydation des Eisens immer ein bedeutender Verlust stattfindet.

Das Einschmelzen (Roheinschmelzen) geschieht über dem Winde, d. h. so, dass das schmelzende Roheisen, ohne selbst vom Luftstrom getroffen zu werden, erst im flüssigen Zustande ihm ausgesetzt ist. Durch schnelleres oder langsameres Einschmelzen und durch stärkeres oder schwächeres Gebläse sucht man das auf dem Boden des Heerdes sich ansammelnde Roheisen weder sehr flüssig (roh) noch sehr steif (gaar) zu erhalten; es wird das Gebläse in Stillstand gesetzt, die Schlacke abgelassen, und das Eisen aus dem Heerde in die Höhe gehoben, das Rohaufbrechen, worauf der Heerd mit frischen Kohlen gefüllt, das Eisen auf diese so gelegt wird, dass die noch am wenigsten veränderten Theile der Form zunächst kommen; dann schmilzt man es von neuem ein. Ist der Entkohlungsprozess hinreichend weit fortgeschritten, was durch die Consistenz der Masse vorzüglich erkannt wird, so folgt das Gaaraufbrechen, ein erneuertes Hervorheben der zusammenhängenden Masse, die aber noch von Kohlen bedeckt bleibt; durch starke Schweisshitze schmilzt die Schlacke ab, einzelne Stücke des Eisens werden mit der Hauptmasse vereinigt, welche Deul oder Luppe heisst, und diese, nach Begiessen mit Wasser, zuerst von anhängendem Oxydoxydul und Schlacke (Schwahl) gereinigt, unter dem Hammer zu einem länglich würfelähnlichen Stück ausgeschmiedet, wobei alle ansitzende Schlacke ausgepresst wird (das Zängen). Durch Setzeisen theilt man die Luppe in drei oder mehrere Schirbel, welche, während im Heerd ein neues Quantum Eisen einschmilzt, auf den Kohlen erhitzt und sodann weiter ausgeschmiedet werden. An manchen Orten geschieht das Anwärmen des einzuschmelzenden Roheisens und das Erhitzen der Schirbel in einem dem Frischheerde angebauten und durch dessen Feuer erhitzten Flammofen.

Das Frischen bedingt einen beträchtlichen Eisenverlust, in

Folge der Oxydation des Eisens, welche die Bildung von Schlacke und Hammerschlag zur Folge hat, die aber bei der Arbeit wenigstens zum Theil immer wieder benutzt werden. Der Abgang beträgt im Allgemeinen 25 bis 28 p. C., und ist natürlich geringer bei der Darstellung dicker Eisenstäbe, grösser bei unreinem sehr rohschmelzendem Eisen, wo er auf 30 bis 40 p. C. steigen kann. Auf 7 Ctr. Roheisen rechnet man gewöhnlich 5 Ctr. Stabeisen.

Um den Vorgang beim Frischen des Eisens in theoretischer Hinsicht zu übersehen, ist es vor Allem wichtig, die Natur der Frischschlacken näher kennen zu lernen. Sie sind, obgleich sie im Allgemeinen nur Kieselsäure und Eisenoxydul (oxyd) enthalten, wesentlich von zweierlei Art: Roh- und Gaarschlacken.

Die Rohschlacke entsteht beim Einschmelzen des Eisens, überhaupt in der ersten Hälfte des Prozesses, in grösserer Menge bei Rohgang. Sie wird beim ersten Aufbrechen aus dem Heerde abgelassen. Diese Schlacke zeichnet sich durch Dünnflüssigkeit und schnelles Erstarren aus. Sie besitzt eine schwarzgraue Farbe, metallischen Glanz, ist oft bunt angelaufen, zuweilen porös, stets aber krystallinisch, ja häufig sehr gut krystallisirt. Die Krystalle, welche schwarz oder gelbbraun gefärbt und mit brauner Farbe durchscheinend sind, haben die zweigliedrige Form des krystallisirten Olivins (Chrysoliths). Es sind rhombische Prismen mit einer auf die scharfen Seitenkanten aufgesetzten Zuschärfung, sogenannte Rektanguläroktaeder. Nach früheren Messungen von Hausmann hat das Prisma Winkel von 124° 25′ und 55° 35′, und der Zuschärfungswinkel beträgt 75° 31′. Dies würde indessen mit der Olivinform nicht übereinstimmen. Ich habe daher einige Krystalle gemessen, und den stumpfen Winkel des rhombischen Prisma's = 130° 8′ gefunden. Die scharfen Seitenkanten sind abgestumpft, und die auf sie aufgesetzte Zuschärfung bildet einen Winkel von 82°.

Auch die in den Schweissöfen sich bildende Schlacke ist oft mit der Rohschlacke identisch und wie diese krystallisirt.

Ihre Zusammensetzung zeigen folgende Analysen:

1. Frischschlacke nach Mitscherlich.

2. Dieselbe nach Walchner.

3. Rohschlacke von Mägdesprung nach Wiegand.
4. Kryst. R. nach meinen Versuchen. Spec. Gew. = 3,849.
5. Kryst. Schweissofenschlacke aus Schweden, nach Dugendt's Analyse in meinem Laboratorio.

	1.	2.	3.	4.	5.
Kieselsäure	31,16	32,34	32,4	34,38	33,47
Eisenoxydul	67,24	62,04	57,3	63,51	65,83
Manganoxydul	—	2,64	4,5	$\dot{\ddot{F}}e$ 2,25	0,74
Talkerde	0,65	1,40	—	100,14	100,04
Kalkerde	—	—	2,8		
Thonerde	—	—	3,0		
	99,05	$\dot{K}$ 0,28	100.		
		99,70			

Nur die gelben und braunen Varietäten sind frei von Eisenoxyd, die schwarzen dagegen enthalten stets eine kleine Menge desselben, wahrscheinlich nach ihrer Bildung durch Oxydation von Eisenoxydul entstanden.

Nach diesen Untersuchungen ist die Rohschlacke stets ein Drittel- oder Singulosikat von Eisenoxydul, $\dot{F}e^3\dddot{S}i$, und ihre theoretische Zusammensetzung:

Kieselsäure	29,93
Eisenoxydul	70,07
	100.

Da der Olivin $(\dot{M}g, \dot{F}e)^3 \dddot{S}i$ ist, so erklärt sich die Gleichheit der Krystallform beider*).

Indessen scheint unter den Rohschlacken auch noch eine andere krystallisirte Verbindung vorzukommen. Eine solche, aus dem (Gas-) Schweissofen von Wasseralfingen, welche die Farbe der gewöhnlichen besitzt, sehr grobblättrig und mit dünnen Krystallblättern besetzt ist, die keine nähere Bestimmung zulassen, dem Ganzen aber eine Textur ähnlich dem Spiegeleisen geben, hat ein spec. Gew. von 3,755 und besteht nach meinen Versuchen aus:

*) Das von Klaproth untersuchte „vulkanische Eisenglas" war eine Frischschlacke; spec. Gew. = 3,86; und aus 29,5 Kieselsäure, 66 Eisenoxydul, 4 Thonerde und 0,25 Kali bestehend.

			Sauerstoff
Kieselsäure	34,00		17,66
Eisenoxydul	55,36	12,29	12,39
Kalkerde	0,36	0,10	
Talkerde	Spuren		
Eisenoxyd	8,49		
Kohle u. Verl.	1,79		2,55
	100.		

Ihr Gehalt an Eisenoxyd ist zu gross, um ihn, wie bei dem gewöhnlichen Drittelsilikat, als zufällig anzusehen. Nimmt man an, dass er als $\dot{F}e\,\dddot{\bar{F}}e$ in der Schlacke vorhanden sei, so ist letztere eine Verbindung desselben mit Halbsilikat nach der Formel

$$6\,\dot{F}e^{2}\,\dddot{S}i + \dot{F}e\,\dddot{\bar{F}}e,$$

welche bei der Berechnung liefert:

Kieselsäure	33,56
Eisenoxydul	56,74
Eisenoxyd	9,70
	100.

Man könnte eine solche Verbindung wohl auch mit $\dot{F}e^{2}$ $(\dddot{S}i, \dddot{\bar{F}}e)$ bezeichnen.

Die Gaarschlacke erzeugt sich vor und nach dem Gaaraufbrechen, überhaupt, so lange das Eisen sich im Heerde befindet, und bildet zusammengesinterte, Schwahl genannte Massen. Sie fliesst träger mit hellerem Licht, erstarrt langsamer als die Rohschlacke, ist schwerer, eisengrau, von dichtem Bruch. Ihre Zusammensetzung ist sehr verschieden, und ihr Eisengehalt ist um so grösser, je später sie sich gebildet hat.

1. Von der Kochschmiede in Norwegen. Ström.

2. Vom Hartzerrennen auf der Hütte Sauvigny in Frankreich. Berthier.

3. Von Rybnik in Schlesien. Karsten.

4. Von der Wallonenschmiede zu Gysinge in Gestrikeland in Schweden. Winkler.

5. Von Lauchhammer. Lampadius.

6. Von Skebo in Schweden. Sefström.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kieselsäure . . .	21,4	19,8	18,4	13,9	10,25	7,6
Eisenoxydul . .	71,3	74,0	61,2	82,9	77,00	82,1
Manganoxydul . .	—	3,6	6,7	Kohle	3,00	6,8
Talkerde . . .	2,7	—	2,4	u. 3,2	—	2,8
Kalkerde . . .	—	1,8	0,9	Verl.	1,75	99,3
Thonerde . . .	—	1,2	0,2	100.	3,00	
Kali	3,7	—	—		$\dddot{P}$ 1,75	
	99,1	100,4	99,5		96,75	

Eine von Hoffmann in meinem Laboratorio untersuchte Gaarschlacke bestand aus:

			Sauerstoff
Kieselsäure	21,01		10,90
Eisenoxydul	71,15	15,79	
Kalkerde	1,26	0,36	16,33
Talkerde	0,46	0,18	
Eisenoxyd	6,00		1,80
	99,88		

Der Sauerstoff der Säure ist sechsmal, der des Eisenoxyduls neunmal so gross wie der des Eisenoxyds. Man kann diese Schlacke daher als $6\dot{F}e^3\dddot{S}i + \dot{F}e^9\dddot{\bar{F}}e$, oder als $(3\dot{F}e^3\dddot{S}i + 3\dot{F}e^6\dddot{S}i) + \dot{F}e\dddot{\bar{F}}e$ bezeichnen. Sie müsste alsdann enthalten:

Kieselsäure	20,83
Eisenoxydul	73,15
Eisenoxyd	6,02
	100.

Betrachtet man das Eisenoxyd als Vertreter von Kieselsäure, so würde der Ausdruck $\dot{F}e^4(\dddot{S}i, \dddot{\bar{F}}e)$ sein, der sich auch $\dot{F}e^2(\dddot{S}i, \dddot{\bar{F}}e) + \dot{F}e^6(\dddot{S}i, \dddot{\bar{F}}e)$ schreiben lässt.

Ein drittes beim Frischprozess entstehendes Produkt ist der Hammerschlag, Eisenoxydoxydul, welches sich beim Zängen der Luppe und beim Schweissen und Ausschmieden des Eisens bildet. Er wird zur Beförderung der Gaare beim Frischen mit aufgegeben, und wirkt sehr kräftig.

Theorie des Frischprozesses. Die Entfernung der Kohle, des Kiesels, Phosphors, Mangans aus dem Roheisen erfolgt, indem diese Stoffe theils durch den Sauerstoff der Gebläseluft, theils durch den Sauerstoff eines Theils des in der

Gaarschlacke enthaltenen Eisenoxyds und Oxyduls in Kohlenoxydgas, Kieselsäure, Phosphorsäure, Manganoxydul verwandelt werden.

Wenn nämlich Kohleneisen mit Eisenoxyd oder Oxydoxydul erhitzt wird, so entsteht Kohlenoxyd und metallisches Eisen. Wird Kieseleisen mit oxydirtem Eisen geglüht, so entsteht kieselsaures Eisenoxydul.

Das drittel kieselsaure Eisenoxydul (Rohschlacke) wird weder von Kohleneisen noch von Kohle in der Rothglühhitze zersetzt, und nur in sehr hoher Temperatur erfolgt eine Wirkung der Kohle auf das Eisenoxydul und Abscheidung von metallischem Eisen.

Die basischeren Eisenoxydulsilikate dagegen, oder das Gemenge vom Drittelsilikat mit Eisenoxydoxydul (Gaarschlacke) zersetzen sich schon in der Rothglühhitze mit Kohleneisen so, dass Drittelsilikat übrig bleibt, und das übrige oxydirte Eisen reducirt wird.

Beim Einschmelzen des Roheisens im Heerd und in der ersten Hälfte des Prozesses bildet sich die Rohschlacke, indem die Kieselsäure theils von dem dem Roheisen anhängenden Sande, theils von der Oxydation des Kiesels, theils aus der Asche der Kohlen geliefert wird. Da aber fortwährend Eisen oxydirt wird, so nimmt die Rohschlacke immer mehr Eisenoxydul oder Oxydoxydul auf, und geht in Gaarschlacke über, welche, wie aus dem vorher Angeführten sich ergiebt, die Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs wesentlich unterstützt. Phosphorsäure und Manganoxydul gehen gleichfalls in die Schlacke über. In allen Fällen wird mehr Eisen oxydirt, als nöthig wäre, woher der Verlust, wiewohl derselbe durch Verwendung der Schlacken theilweise ersetzt wird.

Verbesserungen des Frischprozesses sind zu verschiedenen Zeiten in Vorschlag gebracht worden. (Prechtl in Schweigg. Journ. Bd. 10 S. 96. Schafhäutl's Zusätze; s. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 7. S. 247. Anwendung von Wasserdämpfen; ebendas. Bd. 12. S. 1. u. s. w.) Eine Beschreibung der auf französischen Werken eingeführten Methoden s. in der berg- und hüttenm. Zeitung 1842. S. 133 u. ff.

In neuerer Zeit hat man auch bei den Frischfeuern angefangen, die Gebläseluft zu erhitzen; da es aber nicht sowohl

auf Erhöhung der Temperatur, als auf vollständige Entfernung der fremden Bestandtheile des Roheisens ankommt, so darf der Prozess nicht beschleunigt, die Luft nie so stark wie bei Hohöfen erhitzt werden. Im östlichen Frankreich hat man mit Vortheil diese Aenderung vorgenommen, an Brennstoff gespart, und an Ausbeute gewonnen, nur sah man sich genöthigt, die Zustellung der Feuer zu modificiren, sie weniger tief zu machen, den Windstrom weniger stechend wirken zu lassen und weitere Düsen anzuwenden. Seit dem J. 1839 arbeiten viele Frischfeuer im östlichen Frankreich mit gedarrtem Holz (Rothkohle); man wärmt die gezängten Luppen in einem Steinkohlen-Schweissofen auf, und erspart 40 — 50 p. C. an rohem Brennstoff. Wenn man in Deutschland durch Anwendung erhitzter Luft ein schlechteres Eisen erhielt, als zuvor, so lag dies daran, dass man die Construktion der Heerde unverändert liess. Die Anwendung von zwei Formen, flachere Feuer und überhaupt die Einführung der in der Franche-Comté üblichen Schwahlfrischmethode gab auf den Fürstenbergischen Hütten sehr gute Resultate; man brachte 78 — 80 p. C. Eisen aus, und verbrauchte nur $\frac{2}{3}$ des früher für eine gleiche Menge Eisen erforderlichen Kohlenquantums*).

Die Gase der Frischfeuer sind von Ebelmen untersucht worden**), und zwar wurden die von Audincourt (Dept. du Doubs) gewählt, wo man die Luft höchstens auf 100° erhitzt, für die besseren Eisensorten sogar kalt anwendet. In der ersten Periode, während des Einschmelzens, enthielten die Gase 64 — 75 p. C. Stickstoff, 2 — 15 p. C. Kohlensäure, 8 — 28 p. C. Kohlenoxyd, und 1 — 7 p. C. Wasserstoff. Nach dem Rohaufbrechen und während des Gaaraufbrechens fanden sich 75 — 83 Stickstoff, 9 — 12 Kohlensäure, $\frac{1}{4}$ — 9 Kohlenoxyd, 0 — 3 Wasserstoff, und 1 — 7 Sauerstoff, wobei die Menge des Stickstoffs und Sauerstoffs mit dem Prozesse zunahm, die der übrigen dagegen sich verminderte.

Bei dieser Gelegenheit untersuchte Ebelmen zugleich die Gase der mit Frischfeuern in Verbindung stehenden Blech-

*) Berg- und hüttenm. Zeitung 1842. S. 109.

**) Annales des Mines IV. Sér. III. p. 167. Berg- und hüttenm. Zeitung 1844. S. 9. ff.

glüh- und Schweissöfen, deren Mischung aber wohl grossen Schwankungen unterliegt.

Der Puddlingsprozess.

Der Puddlingsprozess, oder der Frischprozess im Flammofen ging von England aus, wo man aus Mangel an Holzkohlen, denen Koaks ohne Nachtheil für das Eisen nicht substituirt werden können, die Heerdfrischerei aufgeben musste. Das Roheisen kommt hierbei nur mit der Flamme des in Steinkohle bestehenden Brennmaterials in Berührung. Cort und Parnell construirten im J. 1787 den ersten Puddlingsofen und in neuerer Zeit hat man auch auf dem Continent in Steinkohlendistrikten diesen Prozess eingeführt, der zwar durchaus kein Eisen von besserer Qualität giebt, allein eine grössere Produktion gestattet, und bei dem zunehmenden Mangel an Holz auch ökonomisch vortheilhafter ist.

Auch für die Behandlung im Flammofen ist die Beschaffenheit des zu puddelnden Roheisens nicht gleichgültig.

Das aus strengflüssigen Beschickungen erblasene dunkelgraue graphitarme R. wird nur langsam entkohlt, und verwandelt sich bei längerer Einwirkung der Hitze in ein mürbes Stabeisen. Das bei niederer Temperatur erblasene graphitreichere graue Roheisen giebt ein besseres Produkt, doch erfolgt auch hier die Oxydation des Graphits zu langsam. Unter den weissen Roheisenarten ist das Spiegeleisen zu leichtflüssig, es würde durch den Luftstrom zu stark oxydirt werden, viel Abbrand erleiden, und nur durch den gebundenen Sauerstoff gaarender Zuschläge (oxydirten Eisens) mit Vortheil gepuddelt werden können. Am besten eignet sich das kohlenärmere weisse R. für den Flammofen, da es lange halbflüssig bleibt, und jener Zuschläge nicht bedarf.

Wo daher die Hohöfen kein weisses Roheisen für die Puddlingwerke liefern, muss das graue durch eine vorgängige Operation in weisses verwandelt werden. Dies geschieht durch das Raffiniren oder Feinen in Raffinir- oder Feinheerden (Feineisenfeuern), in denen es unter einem starken Luftstrom niedergeschmolzen wird. Ein solcher Heerd ist viereckig, hat eine mit Sand bedeckte Sohle von feuerfesten Stei-

nen, und vier Seitenwände, aus eisernen Kasten bestehend, welche mit Wasser gefüllt vor dem Schmelzen geschützt sind. Durch sie sind die Formen, gewöhnlich drei auf den beiden gegenüberliegenden längeren Seiten, geführt. Das Roheisen wird mit Koaks schichtweise eingelegt, und das Ganze wird mit Koaks bedeckt. Nach erfolgtem Schmelzen, welches sehr bald geschieht, wird das Eisen in Formen von feuchtem Sand oder Gusseisen abgelassen, und in Platten von etwa 2 Zoll Durchmesser gebracht. Der Verlust des Eisens schwankt von 10 bis 15 p. C. Das Feineisen enthält etwas, jedoch nicht viel weniger Kohle*); Kiesel, Phosphor und Mangan gehen grösstentheils in die Schlacke, insbesondere findet sich der Kieselgehalt auf $\frac{1}{4}$ seiner früheren Grösse reducirt. Es ist stets weiss, körnig oder faserigkrystallinisch oder blasig. Die Schlacke ist wesentlich Eisenoxyduldrittelsilikat, und oftkrystallisirt, zuweilen aber auch basischer. Von der letzten Art ist eine Feineisenschlacke von Stourbridge in England, welche durchaus krystallinisch, ja selbst krystallisirt ist, und obwohl die Formen nicht scharf ausgebildet, doch deutlich Aggregate regulärer Oktaeder darstellt. Sie besteht nach meinen Versuchen aus:

		Sauerstoff
Kieselsäure	13,69	7,12
Eisenoxydul	73,22	16,25
Eisenoxyd	13,09	3,93
	100.	

Sie ist offenbar eine bestimmte chemische Verbindung die man als $2\,\dot{F}e^{6}\,\dddot{S}i + \dot{F}e\,\dddot{F}e$ oder als

$$\dot{F}e^{3}\begin{cases}\dddot{S}i\\ \dddot{F}e\end{cases} + \dot{F}e^{6}\begin{cases}\dddot{S}i\\ \dddot{F}e\end{cases}$$ betrachten kann.

Auf der Königshütte in Oberschlesien, wo man ein mittelgaares graues Roheisen bei einer Temperatur des Windes von 62° erbläst, hat man versucht, Steinkohlen durch heisse Hohofengase zu zersetzen, und das Gas, mit erhitzter Gebläseluft gemengt, in einen Flammofen zu leiten, in welchem 18—20 Ctr. sehr graues Koaksroheisen in 2 Stunden eingeschmolzen wurden; das Feinen erfolgte sehr langsam (18 Ctr. in 7

*) Zuweilen bleibt der Kohlenstoffgehalt unverändert.

Stunden), der Abgang betrug 11½ p. C., und für jeden Ctr. Feineisen waren 1½ Kubikfuss Steinkohlen erforderlich. Als man aber auf das flüssige Roheisen 4 — 5 p. C. reines Eisenerz (ockriger Brauneisenstein) brachte, war der Prozess in einer Stunde beendigt. Der Verlust betrug 10½ p. C., und der Kohlenverbrauch auf jeden Ctr. 1 Kubikfuss. Nach einem späteren vollständigeren Bericht wird der Gasofen mit schwacher Gebläseluft betrieben; die Steinkohlen sind Sinterkohlen, die nur 1 — 2 p. C. Asche geben. Man raffinirt im Flammofen 30 — 40 Ctr. Roheisen, schmilzt es in 3½ Stunden ein, giebt etwas gepochten Kalkstein auf, um eine flüssige Schlacke zu erhalten, und lässt durch zwei gegenüberliegende Düsen einen Windstrom auf das flüssige Eisen wirken, welches dabei in Bewegung geräth. Je nach der Beschaffenheit des Eisens ist das Raffiniren von 40 Ctrn. in 2½ bis 5 Stunden vollendet, und wird dies durch Zerschlagen einer Probe an dem rein weissen strahligen Bruch erkannt. Es fliesst in ein gusseisernes Gerinne, welches vorher mit Kalkmilch überzogen und getrocknet ist. Ein Ofen lieferte wöchentlich etwa 600 Ctr. Feineisen. Der Roheisenabgang betrug 5 — 9 p. C., der Kohlenverbrauch für jeden Ctr. etwa 1½ Kubikfuss. Das so dargestellte Feineisen giebt im Puddelofen wenig Schlacke, und ein Stabeisen, welches sehr schweissbar und zähe ist. Das halbgefeinte, im Bruch hellgrau und sehr dicht, dient vortrefflich zum Guss von Walzen, Puddlinghämmern u. s. w. Die Schlacken enthalten 16 — 20 p. C. Eisen. Die versuchte Anwendung heissen Windes von 250° gab nur in Folge des Ausschmelzens des Flammofens ein ungünstiges Resultat. Holzkohlenroheisen, bei kaltem Winde gaar erblasen, liess sich schneller raffiniren als Koaksroheisen.*)

Der Puddelofen ist ein Flammofen, dessen Construktion auf hohe Hitzgrade berechnet ist. Der Heerd ist ein Sand- oder Schlackenheerd. Vom Roheisen wird zunächst die bestimmte Menge (eine Charge), 3 — 4 Ctr., eingesetzt, und diese eingeschmolzen. Wird es breiartig, so rührt es der Arbeiter fortwährend um (diese Operation heisst insbesondere Puddeln, to puddle), und während der Luftzug beschränkt wird,

*) L. Eck in Karstens Archiv Bd. 17. S. 795. Bd. 20. S. 475.

schreitet die Entkohlung durch den Sauerstoff der Luft und des Eisenoxyduls der Schlacken fort, wobei das Eisen in kochende Bewegung geräth, und Kohlenoxydgas ausstösst, welches mit blauer Flamme verbrennt. Hört dies auf, so ist die Umwandlung in Stabeisen erfolgt, die Masse wird sandig, und durch gesteigerte Hitze schweissbar, so dass die einzelnen Theile zu 5—7 Bällen vereinigt werden können, das Ballmachen, worauf man die Schlacke von ihnen abschmelzen lässt und einen Ball nach dem anderen aus dem Ofen zieht, und unter einem Stirnhammer zu einem kurzen dicken Stabe ausschmiedet. Noch stark glühend werden diese mittelst Walzen in Rohschienen verwandelt, alsdann zerschnitten, übereinandergelegt, durch Draht zu einem Paket verbunden, und dieses in einem anderen Flammofen, dem Schweissofen, glühend gemacht, worauf ihnen zwischen Walzen die erforderlichen Dimensionen gegeben werden.

Die Theorie des Puddlingprozesses ist die des Frischens in Heerden, und die Puddlingsschlacke ist ebenso theils Rohtheils Gaarschlacke, obwohl bei Sandheerden jene sich vorzugsweise bildet. Auch die etwanigen Zuschläge sind dieselben.

Statt der Steinkohlen hat zuerst Fabre du Faur in Wasseralfingen, Hohofengase, mittelst erhitzter Gebläseluft verbrannt, zum Puddeln angewandt. Demnächst hat man versucht, Holz, Braunkohlen, Torf durch Erhitzung zu zersetzen, und die gasförmigen Produkte derselben in gleicher Art zu benutzen. (Vgl. über die Anwendung von Braunkohlengas: Tunner, die montanistische Lehranstalt zu Vordernberg, 1842; auch die berg- und hüttenm. Zeitung 1844. S. 73.; Bergwerksfreund, 1845 S. 249. Ueber Anwendung der Gase von Frischfeuern, die mit Kohlen und gedarrtem Holz betrieben werden, zu Montblainville im Maasdept. s. Sauvage in den Ann. des Mines, IV. Sér. T. VI., auch im Bergwerksfreund 1845. S. 513. Ueberhaupt am letzten Orte, S. 465. 481: Heine über die Erzeugung und Anwendung brennbarer Gase; sowie Bischof, die indirekte aber höchste Nutzung der rohen Brennmaterialien, Quedlinburg 1848. C. Hartmann der Eisenhüttenbetrieb mit den aus Hohöfen entweichenden und aus festen Brennmaterialien erzeugten Gasen, 1845.)

Stahl.

Der Stahl besitzt eine lichtgrauweisse Farbe, nicht sehr starken Glanz, eine körnige Textur, und ein um so dichteres feineres und gleichartigeres Korn, je besser er ist. Die Bruchfläche des gehärteten Stahls ist oft so feinkörnig, dass sie fast dicht erscheint. Stahl ist härter als Stabeisen; wird er aber im glühenden Zustande rasch abgekühlt, so wird er um vieles härter, und zwar um so mehr, je plötzlicher das Erkalten geschieht. Diese Operation, das Härten des Stahls, welche den weichen in gehärteten verwandelt, geschieht gewöhnlich durch Eintauchen des glühenden Stahls in kaltes Wasser. Bei Anwendung von Quecksilber wird er fast so hart wie das weisse Roheisen (glashart). Dem Wasser setzt man mit gutem Erfolg etwas Schwefelsäure oder Salpetersäure zu. Für die meisten Anwendungen ist aber die so erlangte Härte und Sprödigkeit des Stahls zu gross, weshalb man sie zum Theil durch das Anlassen aufhebt, durch Erwärmen bis zu einer bestimmten Temperatur und nachheriges langsames Abkühlen. Je höher diese Temperatur, um so weicher wird der Stahl. Sie ist ebensowohl von der Qualität des Stahls abhängig, wie durch die Art seiner Verwendung bedingt, und wird in der Praxis durch die beim Erwärmen eintretenden Anlauffarben der Oberfläche erkannt, welche vom blassen Gelb allmälig ins dunkelste Blau übergehen.

220°. Blassgelb, für chirurgische Instrumente.
230°. Strohgelb, für Rasirmesser, Federmesser.
255°. Braun, für Schceeren, härtere Meissel.
265°. Purpurfleckig, für Aexte, Hobeleisen.
277°. Purpur; für Tischmesser.
288°. Hellblau, für Klingen, Uhrfedern.
293°. Dunkelblau, für feine Sägen, Bohrer.
316°. Schwarzblau, für Hand- und Stichsägen.

Da aber ein Anlassen von stählernen Geräthschaften in freiem Feuer nie ganz gleichförmig ausfällt, so bedient man sich zweckmässig Bäder von leichtflüssigen Metalllegirungen, aus Blei und Zinn bestehend, welche je nach den Proportionen beider Metalle genau die verlangte Temperatur geben, und in welche man den Stahl taucht, so wie des kochenden Leinöls

für die T. von 316°, selbst des schmelzenden Bleis (322°) für noch etwas weichere Gegenstände. Beim Abkühlen treten die Farben in umgekehrter Reihenfolge wieder auf.

Gehärteter Stahl ist specifisch leichter als weicher Stahl, denn es erfolgt dabei eine Volumvermehrung. Er besitzt grosse Sprödigkeit. Härte und Elasticität finden sich überhaupt im entgegengesetzten Sinn vereinigt.

Ausgezeichnet ist der Stahl durch seine grosse Festigkeit, welche durch Härten etwas vermindert, durch nachheriges Anlassen aber noch vergrössert wird, und mehr als doppelt so gross wie die des Stabeisens ist.

Das specif. Gewicht schwankt von 7,5 bis 7,8 selbst bis 8,0. Es vermindert sich, wie schon gesagt, beim Härten (von 7,75 auf 7,55 nach Rinmann; von 7,79 auf 7,67 nach Pearson).

Elsner hat Bestimmungen an einem Gussstahl mit folgenden Resultaten gemacht.

Ungehärtet 7,9288
Gehärtet 7,6578

Derselbe umgeschmolzen:

Ungehärtet 8,0923
Gehärtet 7,7647

Derselbe mit $\frac{1}{500}$ Silber geschmolzen:

Ungehärtet 8,0227
Gehärtet 7,9024*)

In der Hitze verhält sich der Stahl ähnlich dem harten Stabeisen. Längere Zeit der Schweisshitze ausgesetzt, wird er zu Stabeisen; unter einer Kohlendecke lange und heftig geglüht, verwandelt er sich in Roheisen. Seine Schweissbarkeit ist ausgezeichnet, ja noch grösser als die des Stabeisens. Er muss indessen durch Bedeckung mit Sand oder Schlacke vor der entkohlenden Wirkung der Luft geschützt werden. Der Schmelzpunkt liegt zwischen dem von Roh- und Stabeisen.

Verhalten zu Säuren. Gehärteter Stahl wird von Säuren viel schwerer aufgelöst, als ungehärteter, beide aber unter ähnlichen Erscheinungen, wie das Stabeisen. Verdünnte Säuren scheiden eine schwarze kohlige Masse ab, welche ma-

---

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. 20. S. 112.

gnetisch ist, und beim Verbrennen Eisenoxyd zurücklässt, durch längere Einwirkung der Säure aber in eine eisenfreie leicht verbrennliche kohlige Substanz übergeht. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst nach Karsten den weichen Stahl vollständig auf, so dass die Kohle mit dem Wasserstoff vollkommen entweicht. Er enthält also keinen Graphit. Dagegen giebt C. Bromeis im Cement- und Gussstahl 0,08 bis 0,22 p. C. mechanisch beigemengte Kohle an.

Gehalt an Kohlenstoff. Wenn auch Stabeisen, Stahl und Roheisen keine durch scharfe Grenzen geschiedene Körper sind, sondern diese nur in Folge physikalischer Eigenschaften sich festsetzen lassen, so hat doch die steigende Menge des Kohlenstoffs wesentlichen Einfluss. Bei 0,5 bis 0,65 p. C. Kohle hat das Stabeisen die Eigenschaften des Stahls erlangt, d. h. die Fähigkeit, nach dem Glühen und Ablöschen sich zu härten. Mit steigender Kohlenmenge tritt dies Verhalten um so stärker hervor und scheint bei 1,4 bis 1,5 p. C. Kohle sein Maximum zu erreichen, so dass bei 2,3 p. C. schon Graphitabscheidung bei langsamer Abkühlung erfolgt, das Produkt mithin Roheisen ist. Karsten.

Im Roh- und Gussstahl beträgt der Kohlenstoff nach Karstens Untersuchungen 0,9 bis 1,9 p. C., im Cementstahl jedoch höchstens 1,75 p. C.

Wilson fand im Gussstahl nur 0,62 bis 0,94 p. C. Kohlenstoff, doch ist es wahrscheinlich, dass diese Angaben zu niedrig sind. Ausserdem 0,03 — 0,11 Phosphor, 0 — 0,08 Kiesel.

Wir führen hier folgende neuere Untersuchungen an:

A. Rohstahl.

1. Steirischer Stahl, aus steirischen Flossen nach Siegenscher Methode auf der Lohhütte gefrischt.
2. Edelstahl aus Steiermark.
3. Desgleichen.
4. Edelstahl von Lohe.
5. Desgleichen.
6. Edelstahl aus Siegen.
7. Desgl.
8. Desgl.
9. Edelstahl (Brescianstahl) aus der Paal bei Murau in Oestreich.

Sämmtlich nach Karsten.*)

B. Cementstahl.

Weicher von Elberfeld. C. Bromeis.**)

C. Gussstahl.

1. Rheinländischer.
2. Bester englischer von Sheffield; beide nach C. Bromeis.
3. Guter englischer.
4. Derselbe, raffinirt. Beide nach Karsten.

A.

	Kohlenstoff.	Kiesel.
1.	0,9736	0,[illegible]
2.	1,129	
3.	1,1308	
4.	0,9651	
5.	1,3435	
6.	1,4407	
7.	1,698	0,[illegible]
8.	1,7199	
9.	1,936	

No. 7. enthält überdies 0,3786 Kupfer, wovon auch in No. 2, 6, 8 und 9 kleine Mengen vorkommen. Von Schwefel fanden sich stets Spuren; Kiesel wurde nicht immer, Phosphor niemals bestimmt; Mangan wurde nicht gefunden.

B.

	Kohlenstoff.	
a. Chemisch gebunden	0,416	0,496
b. Mechanisch beigemengt	0,080	

C.

		Kohlenstoff.	
1.	a.	1,157	1,267
	b.	0,110	
2.	a.	0,95	1,17
	b.	0,22	
3.		1,7581	
4.		1,5776	

Ein Gussstahl enthielt nach Böttger 1,758 Kohlenstoff. Derselbe Stahl, für sich umgeschmolzen, enthielt 1,5776, und, mit

*) Eisenhüttenkunde Bd. 1. S. 598.

**) Liebigs und Wöhlers Ann. Bd. 43. S. 244.

$\frac{1}{1000}$ Silber geschmolzen, 1,6592 Kohlenstoff. Letztere beide Zahlen dürften als gleich anzunehmen sein*).

Schafhäutl will im besten englischen Gussstahl (sp. G. = 7,92) 0,52 p. C. Kiesel, 1,92 Mangan, 0,[illegible] Arsenik. 0,12 Antimon, 1,00 Schwefel, 0,18 Stickstoff und 1,[illegible] Kohlenstoff gebunden haben, Angaben, die indessen kein Vertrauen verdienen.

Stengel**) hat einige Rohstahlsorten auf ihren Gehalt an Kiesel, Schwefel und Kupfer geprüft:

	Kiesel.	Schwefel.	Kupfer.
1. Rohstahl von Eisenerz in Steiermark. Vorzüglich gut zu Sensen; höchst zähe und hart.	0,115	0,002	—
2. Brescianstahl aus der Paal bei Murau (S. oben No. 9).	—	0,028	0,02
3. Von Oberhunden bei Lohe.	0,062	0,[illegible]	0,39
4. Von Lohe bei Siegen, aus Stahlberger Spatheisenstein. Vortreffliche Qualität.	0,163	0,008	0,27
5. Von Lohe, aus $\frac{2}{3}$ Stahlberger und $\frac{1}{3}$ Grundener Rohstahleisen.	0,144	0,011	0,40
6. Stahl von Salchendorfer manganreichem Brauneisenstein.	0,027	0,[illegible]	0,[illegible]

Da der vortreffliche Brescianstahl den grössten Gehalt an Schwefel zeigt, so schliesst Stengel, dass der Kupfergehalt der inländischen Sorten der Grund ihrer geringeren Güte sei.

Gehalt des Stahls an sonstigen Metallen. Es ist eine sehr verbreitete Ansicht, dass gewisse Metalle die Güte des Stahls vermehren, und es gilt dies besonders von Aluminium, Chrom, Nickel, Silber, Rhodium.

Aluminium ist nach Stodart und Faraday die Ursache der vortrefflichen Qualität des Wootz genannten ostindischen Stahls. Nach dem Letzgenannten soll dies Metall nicht in die Auflösung des Stahls in Säuren übergehen. Er erhielt indess sehr verschiedene Mengen (0,0128 und 0,693 p. C.) Durch Glühen von Stahl oder Stabeisen mit Kohlenpulver, und Erhitzen

*) Journ. f. pr. Chemie Bd. 20. S. 112.

**) Karstens Archiv, Bd. 9. u. 10. Auch Journ. f. prakt. Chem. Bd. 8. S. 328 und Bd. 12. S. 142.

der blättrigen grauen Masse mit reiner Thonerde wurde eine weisse spröde 3,4 p. C. Aluminium enthaltende Legirung dargestellt, welche, mit Stahl in dem Verhältniss von 1 : 7,5 zusammengeschmolzen, ein dem Wootz in der Qualität gleiches Produkt gab.

Dagegen fand Karsten im Wootz gleichwie in anderen Stahlsorten nur sehr zweifelhafte Spuren von Aluminium, so dass die Angaben von Stodart und Faraday doch keinesfalls sicher erscheinen.

Chrom. Die Letztgenannten und Berthier schmolzen Stahl mit Chrom zusammen, und erhielten Stahl von vorzüglicher Güte und schöner Damascirung.

Nickel. Nickelhaltiger Stahl (Meteorstahl) wird in gleichem Grade gerühmt.

Rhodium. Der Rhodiumstahl soll sich durch grosse Härte auszeichnen.

Silber. Schon Stodart und Faraday bemerkten, dass beim Schmelzen von Stahl mit Silber keine Vereinigung stattfindet, und Kügelchen des letzteren sich nach dem Erstarren absondern, während ein Theil in der Stahlmasse vertheilt ist. Nur 0,2 p. C. liess sich mit dem Stahl verbinden, der dadurch härter als bester Gusstahl und selbst als Wootz wurde. Schon Karsten bezweifelte aber, ob auch in diesem Falle eine wirkliche Verbindung stattgefunden habe, und Elsner fand *), dass Gussstahl durch das Schmelzen mit $\frac{1}{500}$ Silber keine Veränderung in seinem physikalischen und chemischen Verhalten erfährt, sowohl im ungehärteten als im gehärteten Zustande, so dass nicht der geringe Silbergehalt, sondern allein das Umschmelzen die Qualität des Stahls zu verbessern im Stande ist.

Mangan ist durchaus kein wesentlicher Bestandtheil des Stahls, da, wie sich aus dem Früheren ergiebt, viele Stahlsorten dieses Metall gar nicht enthalten.

Darstellung des Stahls. Es giebt zwei Wege, Stahl zu gewinnen, nämlich: 1, indem man dem Roheisen einen Theil Kohle entzieht, wodurch der Rohstahl oder Schmelzstahl entsteht; und 2, indem man Stabeisen mit Kohle verbindet, woraus der Cementstahl oder Brennstahl hervorgeht.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 20. S. 110.

Beide Arten werden theils durch mechanische Behandlung, durch Ausschmieden, oder durch Umschmelzen in ein mehr gleichförmiges, und darum besseres Produkt verwandelt; jene liefert Gerbstahl (raffinirten Stahl), diese Gussstahl.

Es ist klar, dass, je reiner das zur Stahlbereitung dienende Roh- und Stabeisen, um so besser auch der Stahl ausfallen muss. Dennoch ist weder der Rohstahl noch der Cementstahl eine in allen Theilen gleichförmige Masse; der letztere wird leicht an einzelnen Stellen noch Stabeisen, jener entweder noch Roheisen, oder, wenn der Prozess zu weit fortschritt, schon Stabeisen sein, um so mehr als der Stahl in beide Eisenarten übergeht. Deshalb die Nothwendigkeit des Raffinirens oder Umschmelzens. Der beste Stahl wird derjenige sein, der in allen seinen Theilen sich gleich verhält, und zwar beim Härten gleich hart wird, die relativ grösste Härte schon durch eine schwache Glühhitze erlangt, und bei den höchsten Anlaufgraden und durch längeres Schweissen am wenigsten von seiner Härte einbüsst.*).

1. Rohstahl.

Schon in früheren Zeiten, und noch jetzt an einigen Orten, findet man eine Stahlgewinnung direkt aus Erzen, welche in Rennfeuern oder Wolfsöfen verschmolzen werden. Das Produkt, welches bald mehr die Natur des Stahl, bald mehr die des Stabeisens besitzt, vertrat lange Zeit die Stelle des letzteren, ehe man in höheren Schachtöfen Roheisen zu gewinnen verstand.

Die Darstellung des Rohstahls aus Roheisen ist an gewisse lokale Bedingungen geknüpft, indem vorzüglich das aus Spatheisensteinen erblasene R. zur Stahlbereitung tauglich ist. Steiermark und die Umgegend von Siegen sind daher in Deutschland die Hauptpunkte der Rohstahlerzeugung.

Da letztere darin besteht, dass man dem Roheisen eine gewisse Menge Kohle entzieht, aber nicht so viel, dass es zu Stabeisen würde, und der ganze Prozess in Heerden (Rohstahlfeuern, Hartzerrennhämmern) geschieht, so hat das Verfahren

*) Ueber die Kennzeichen und die Behandlung des Stahls s. J. f. prakt. Chem. Bd. 10. S. 177.

die grösste Aehnlichkeit mit dem Frischen, und kann theoretisch als ein partieller Frischprozess betrachtet werden. Daher kommt es auch, dass man bei letzterem zufällig, wenn ein Theil des Eisens noch roh, ein anderer schon gaar ist, Stahl erhält, den man Luppenstahl zu nennen pflegt.

Die Abweichungen in der Construktion der Rohstahlfeuer von den gewöhnlichen Frischfeuern, so wie in den Manipulationen beider Prozesse gehen darauf hinaus, dass bei der Stahlbereitung eine weniger starke, und weniger lange fortgesetzte Oxydation nöthig ist; deshalb wird hier das Roheisen mehr unter dem Winde behandelt.

Das Roheisen ist entweder weisses kohlenreiches (Spiegeleisen) oder weisses kohlenärmeres oder leichtflüssiges graues. Es wird ein Stück nach dem andern eingeschmolzen; die flüssige Masse auf der Heerdsohle unter einer Decke von Schlakken wird allmählig steif, indem sowohl letztere als auch die Gebläseluft ganz ebenso wie beim Frischprozess entkohlend wirken. Den ganzen Stahlkuchen (Stahlschrei) zertheilt man unter dem Hammer vermittelst des Setzeisens, und schmiedet die oft ziemlich ungleichartigen keilförmigen Stücke aus. Die so erhaltenen Stangen wirft man glühend in kaltes Wasser, und trennt durch einen Schlag dasjenige Stück, welches harter und spröder Stahl (Edelstahl) ist von dem übrigen, welches für sich bearbeitet wird, und einen weichern Stahl darstellt. Offenbar ist der ganze Prozess unvollkommen, und es hängt das Gelingen zum grössten Theil von der Uebung der Arbeiter ab.

(Vgl. Ueber die in Sachsen versuchte Stahlfrischerei, von H. v. Bünau, im Bergwerksfreund, Bd. V. Nr. 34., und in der berg- u. hüttenm. Ztg. 1843, S. 385. Ferner: über das bei Koaks erblasene Rohstahleisen und den daraus dargestellten Rohstahl, von Stengel, in Karsten's Archiv, Bd. 18. S. 260, und in der berg- u. hüttenm. Ztg. 1844, S. 865. Ueber den Einfluss der Rohstahlfrischmethoden auf die Beschaffenheit des Rohstahls von Demselben, a. a. O. Bd. 18. S. 225, und 1844. S. 953. Der Rohstahlfrischprozess auf der Lohhütte in Siegen, von Demselben, a. a. O. Bd. 18. S. 200. u. 1844. S. 993.).

Das Gerben oder Raffiniren des Rohstahls. Bei der ungleichen Beschaffenheit des aus dem Heerde kommen-

den Rohstahls, der bald mehr Roheisen, bald mehr Stabeisen ist, reicht das erwähnte Ausrecken (Plätten) nicht hin, ein homogenes Produkt zu liefern. Deshalb werden die geplätteten Stäbe (Schienen) so zu einer Garbe zusammengelegt, dass die am meisten verschiedenen sich berühren, der Schweisshitze übergeben und zu Stangen ausgeschmiedet. Dieses einmalige Raffiniren wird auch wohl noch öfter wiederholt, wobei die Stäbe zerhauen und von neuem zusammengelegt werden. Es ist grosse Vorsicht nöthig, hierbei den Stahl nicht zu verderben, daher man ihn zur Vermeidung des Verbrennens von Kohle und Eisen mit Thon bestreut. Dennoch erleidet man durch jede Raffiniroperation 7 bis 12 p. C. Verlust.

II. Cementstahl.

Schon lange wusste man, dass Gegenstände aus Stabeisen, in einer Umhüllung von Kohlen geglüht, hart und stahlartig werden, ein Verfahren, welches noch jetzt zum Verstählen angewandt wird. Setzt man Eisenstäbe mit einem wesentlich aus Kohle bestehenden Cementirpulver längere Zeit einer starken Glühhitze aus, so findet man sie in Stahl verwandelt, welcher Cementstahl oder Blasenstahl heisst.

Die Oefen sind länglich viereckig, haben in einem flachen Gewölbe mehre Zugöffnungen, und werden mit Holz oder Steinkohlen oder Gas gefeuert. Zur Aufnahme der Materialien dienen Cementirkasten, deren 1 bis 3 auf dem Rost des Ofens stehen, und die aus feuerfestem Thon angefertigt werden. Ihre Dimensionen sind sehr verschieden; die Länge wechselt von 8 bis 15 Fuss, die Breite von 26 bis 36, die Tiefe von 28 bis 36 Zoll.

Das zu cementirende Eisen muss möglichst gutes, hartes und zähes sein, von reiner, rostfreier Oberfläche, die Stäbe werden ¾ bis 2 Zoll breit und höchstens ½ Zoll dick gewählt, und nur für die Fabrikation von Gussstahl wählt man sie stärker. Ihre Länge ist etwas geringer als die der Kasten.

Das Cementirpulver besteht hauptsächlich aus Kohle, welche aber nicht staubig, sondern grob gepulvert sein muss und der man 10 p. C. Asche und 2 bis 3 p. C. Kochsalz beimengt.

Das Besetzen der Kasten geschieht, indem eine 2 Zoll

dicke Schicht Cementirpulver auf den Boden ausgebreitet wird, auf welcher man die Eisenstäbe, auf die hohe Kante gestellt, so neben einander legt, dass sie unter sich $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll, von den Wänden aber 1 Zoll entfernt sind. Darüber kommt eine Schicht des Pulvers von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll, dann wiederum Eisenstäbe, und so fort, bis der Kasten fast gefüllt ist, worauf man den oberen Raum entweder mit gebrauchtem Cementirpulver füllt, und einen Deckel darüber legt, oder Sand und Thon als Decke anwendet.

Nach allmäligem Anfeuern bringt man die Kasten in starkes Glühen, und setzt dies fort, bis die Eisenstäbe ihrer ganzen Masse nach in Stahl verwandelt sind, was man durch die Untersuchung von Probestangen ermittelt, die durch eigene verschliessbare Oeffnungen herausgezogen werden. Die Dauer des Brennens variirt je nach der Grösse der Kasten zwischen vier und zwölf Tagen; 40 bis 50 Ctr. Stabeisen in einem Ofen erfordern etwa eine Woche. Nach erfolgter Abkühlung findet man die Stäbe an der Oberfläche mit Blasen bedeckt (daher der Name Blasenstahl); ihr Gewicht hat um $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ p. C. zugenommen. Sie werden sortirt und entweder durch Schweissen und Ausstrecken raffinirt oder zu Gussstahl eingeschmolzen.

Ueber die berühmte Stahlfabrikation Englands, die in Yorkshire, besonders in der Umgebung von Sheffield ihren Hauptsitz hat, wurde von Le Play ein Bericht erstattet *). Das Material ist schwedisches, norwegisches und russisches Eisen, selten einheimisches, welches nur den schlechteren schwedischen Sorten gleichgestellt wird. Das theuerste ist das schwedische von den Löfsta- und Carlholm-Hütten in Upsala Län, wovon die Tonne 35 Pfund Sterling kostet. Alles zur Stahlfabrikation gebrauchte nordische Eisen ist körnig, dicht, graubläulich und glänzend; es wird fast ausschliesslich aus Magneteisen gewonnen. Der Querschnitt der Stäbe beträgt 6 bis 20 Quadratcentimeter, die Dicke 0,008 bis 0,02 M. ($3\frac{1}{2}$ bis 9 Linien), die Breite 0,05 bis 0,14 M. (2 Z. 3 L. bis 5 Z. 3 L.). Die Oefen hat man neuerlich so gross gebaut, dass sie 40000 Kilogramm (760 Ctr.) aufnehmen können, wiewohl 15000 bis

*) Ann. des Mines, IV. Sér. T. III. p. 583. IX. 113. Auch berg- und hüttenm. Ztg. 1844. S. 273. ff, 1847. S. 1. ff.

20000 Pfd. (200 bis 280 Ctr.) das am meisten übliche und zweckmässigste Quantum zu sein scheinen. In ihnen stehen zwei parallelopipedische Kasten, durch den Feuerraum getrennt, aus feuerfesten Ziegeln oder behauenem Sandstein gebildet. Ihre Seitenwände sind 4½ bis 6 Zoll dick, ihre Länge ist bei mittlerer Produktion etwa 11 Fuss, Breite und Tiefe etwa 28 bis 36 Zoll. Man feuert mit einer Mengung von Staub- und kleinen Stückkohlen. Das Cementirpulver besteht in den meisten Fällen ausschliesslich in Kohle (von Eichenholz), welche in einem Gemenge von kleinen Stückchen (etwa $\frac{1}{16}$ Kubikzoll) und feinem Pulver angewandt wird. Die gebrauchte setzt man der frischen zu ¼ des Ganzen hinzu, für sich ist sie indessen so wenig, wie irgend ein anderes Cementirpulver zum zweiten Mal anwendbar. Die Besetzung der Kasten ist die gewöhnliche; obenauf, so dass noch ein Zoll vom Rande frei bleibt, kommt eine drei Zoll dicke Schicht des Kohlenpulvers und über diese eine etwa vier Zoll starke Lage eines Mörtels, der aus dem pulverigen Abfall der Schleifsteine besteht, in der Hitze erweicht, und die Kasten dicht verschliesst. Das Anfeuern dauert 24 Stunden, die Operation selbst bei Oefen von mittlerer Capacität etwa eine Woche. Der Stahl ist sehr spröde, auf der Oberfläche feinblasig und zeigt die Eindrücke der umgebenden Kohlenstückchen, eine Folge seines Weichwerdens in der Hitze; auf dem Querbruch finden sich Risse in der Längsrichtung der Stücke. Er wird, gewöhnlich in besonderen Werkstätten, in Flammöfen zum Schweissen erhitzt, und dann zwischen Walzen zerschnitten. Eine weitere Verarbeitung erfährt er, wenn besseres Material gefordert wird, durch ein- bis dreimaliges Gerben auf die allgemein übliche Art, besonders aber durch Verwandlung in Gussstahl, wovon später in Rede sein wird.

Eine besonders in theoretischer Hinsicht sehr interessante Art, Cementstahl zu bereiten, besteht darin, Stabeisen in Steinkohlengas zu glühen. Die Kohlenwasserstoffe desselben, das ölbildende und das Grubengas, werden hierdurch zersetzt, geben in der Hitze Kohle an das Eisen ab und verwandeln sich in Wasserstoffgas. Mac Intosh hat diese Methode in Glasgow zur Ausführung gebracht. Eisenstäbe werden in 4 bis 6 Fuss lange und 10 bis 11 Zoll weite gusseiserne Röhren

gebracht, welche innen mit einer 2 Zoll dicken Schicht feuerfesten Thon bekleidet sind, und zwar so, dass sie durch kurze querliegende Stäbe getrennt werden. Durch Ansatzröhren lässt man das Gas einströmen und während starken Glühens jede halbe Stunde sich erneuern, indem es am entgegengesetzten Ende abgelassen wird. Probestangen dienen zur Beurtheilung des Fortschrittes der Stahlbildung. Obwohl es erwiesen ist, dass diese Methode einen guten Stahl liefert, so scheint es doch, als ob ökonomische Gründe oder der schädliche Einfluss des Schwefelwasserstoffs in nicht gereinigtem Gase ihre Ausdehnung verhindert haben. Im letzteren Fall würden die Gase von Fett oder Harz, die auch Vismara, der eigentliche Erfinder, zuerst vorschlug, passender sein.

Theorie der Cementation. Man hat lange Zeit angenommen, dass die Kohle sich mit dem Eisen im festen Zustande verbinde, dessen Masse von aussen nach innen durchdringe, dass also eine Wanderung der Kohlentheilchen stattfinde, die von den einzelnen Partikeln des Eisens aufgenommen und an die nächstliegenden wieder abgegeben würden.

Es ist wohl keine Frage, dass eine solche Ansicht im hohen Grade unwahrscheinlich ist und durch anderweitige unbezweifelte chemische Erfahrungen nicht unterstützt wird. Die Kohle ist unschmelzbar und feuerbeständig, und das Eisen so wenig wie der Stahl werden bis zum Schmelzen erhitzt.

Dagegen ist es hier, gleichwie bei der Bildung des Roheisens, im höchsten Grade wahrscheinlich, dass gasförmige Kohlenstoffverbindungen die Umwandlung des Eisens in Stahl bewirken, und zwar Kohlenwasserstoffe sowohl wie Kohlenoxydgas. Indem sie zunächst auf die Oberfläche wirken, und an diese einen Theil Kohle abgeben, versetzen sie dieselbe in einen aufgelockerten Zustand, der ihnen allmälig ein tieferes Eindringen in die Eisenmasse erlaubt, die dadurch nach und nach in Stahl verwandelt wird. Kohlenoxydgas aber verwandelt, wie schon früher angeführt wurde, Eisen in Kohleneisen, indem es zu Kohlensäure wird, die freilich in Berührung mit glühender Kohle sogleich wieder in jenes zurückgeführt wird. Kohlenwasserstoff aber bedingt die Stahlbildung offenbar gleichfalls, wie die zuvor angegebene Methode der Cementstahlbereitung vermittelst Steinkohlengas darthut.

Der Ursprung kohlenstoffhaltiger Gase in den verschlossenen Cementirkasten erklärt sich leicht, und ihr Dasein ist sogar nothwendig, da jede Holzkohle beim Ausglühen Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff entwickelt, jenes auch auf Kosten des in der porösen Kohle und in den Zwischenräumen derselben eingeschlossenen atmosphärischen Sauerstoffs sich bilden muss. Wäre die ältere Ansicht richtig, so müsste feinster Kohlenstaub, ausgeglühter Kienruss u. dgl. zur Stahlbereitung sehr passend sein, die doch erfahrungsmässig keinen Stahl geben. Ferner begreift man, weshalb die Kohle zum Theil grobgepulvert, oder mit porösen Stoffen, wie Asche, versetzt wird, wodurch die Zwischenräume sich vergrössern. Gebrauchte Kohle ist unanwendbar, weil sie durch das lange und heftige Glühen verdichtet und ihrer flüchtigen Stoffe beraubt ist. Thierkohle, Hornabfälle, Blutlaugensalz, die bekanntlich die Stahlbildung sehr begünstigen, wirken vorzugsweise durch die bei ihrer Zersetzung sich bildenden gasförmigen Kohlenstoffverbindungen. Wenn die bekannte Erfahrung, dass Eisendraht, in flüssiges Roheisen getaucht, sich in Stahl verwandelt, dagegen angeführt wird, so sind die Umstände hier andere, da der wirksame Körper flüssig ist. Ob die Blasen des Cementstahls von den gasförmigen Produkten (Kohlensäure, Wasserstoffgas) oder von der Wirkung der reducirenden Gase auf Schlackentheilchen herrühren, ist noch nicht entschieden, doch dürfte letzteres nicht sehr wahrscheinlich sein.

Nach dem Angeführten ist die Bildung des Cementstahls ganz analog der des Roheisens, eines Körpers, der ja vom Stahl in keiner Beziehung scharf getrennt ist.

Gussstahl.

Rohstahl gleichwie Cementstahl erlangen selbst durch wiederholtes Gerben keine ganz homogene Beschaffenheit, abgesehen davon, dass eine oftmalige Behandlung im Feuer, trotz grosser Vorsicht, leicht nachtheilig wirkt. Deshalb ist die Erfindung des Gussstahls, welche im Jahre 1740 von Huntsman gemacht wurde, der zu Handsworth bei Sheffield die erste Gussstahlfabrik anlegte, von hohem Werth, da sie viel leichter ein gleichartiges Produkt liefert *). Nach Le Play bestanden

*) Der ostindische Stahl oder Wootz soll allerdings gleichfalls ein Gussstahl sein, wonach die Erfindung überhaupt viel älter wäre.

vor einigen Jahren in Yorkshire 51 Gussstahlfabriken, welche wöchentlich 1650 metr. Ctr. rohen Cementstahl schmolzen.

Die in England üblichen Oefen sind Tiegelöfen ohne Gebläse, die in jeder ihrer Abtheilungen zwei Tiegel aufnehmen, und im Innern aus einem sehr feuerfesten Sandstein bestehen. Solcher Oefen stehen 4 bis 10 neben einander. Die Tiegel werden aus Stourbridgethon, der mit gepulverten Tiegelscherben und Koakspulver gemengt wird, verfertigt *). Sie sind fast cylindrisch; grösster innerer Durchmesser 6 Zoll; Dicke der Wände am Boden 1,13 Zoll, an der Mündung 6,3 Linien; Höhe 17,5 Zoll. Sie stehen auf thönernen Untersätzen von 3,5 Zoll Höhe und werden mit Deckeln bedeckt. Die Giessformen für den Stahl bestehen aus zwei gusseisernen Hälften, die durch Ringe und Klammern befestigt werden. Man feuert mit sehr dichten harten Koaks, die in Stücke von 20 bis 70 Kubikzoll zerschlagen werden. Den Cementstahl zerschlägt man in Stücke von 2 bis 2½ Zoll Länge, welche aufrecht in den Tiegel gestellt werden, und in kürzere, welche den Raum ausfüllen; doch geschieht dies Eintragen erst, nachdem die Tiegel bereits glühend geworden sind. Jeder Tiegel fasst etwa 30 Pfund Stahl. Nach etwa vier Stunden ist er geschmolzen, worauf er sehr schnell in die erwähnten Formen gegossen wird; wegen der hohen Temperatur der Oefen schmelzen die folgenden Ladungen der entleerten Tiegel schon innerhalb drei Stunden, doch kommen sie schon nach dreimaliger Schmelzung ausser Dienst. Die Oefen selbst müssen nach fünf Tagen ausgebessert werden. Das Gewicht der Gussstücke beträgt 21 bis 28 Pfund; sie enthalten im Innern Höhlungen und werden daher mehrfach erhitzt und gestreckt, ehe sie zur Anwendung gelangen.

In England hat Heath angefangen, Eisen, durch Reduktion von Rotheisenstein mit Kohle in Tiegeln bereitet, mit Roheisen zu Gussstahl zusammenzuschmelzen, indem er letzteres in einem Kupolofen schmilzt, und in einem Chamottekasten mit dem weissglühenden Eisen mengt.

---

*) Le Play hat diesen Thon, der in Bezug auf Feuerfestigkeit alle anderen übertrifft, näher untersucht, und darin 46,1 Kieselsäure, 38,8 Thonerde, 12,8 Wasser und 0,15 Kohle gefunden.

Der Wootz wird nach den vorhandenen Nachrichten durch Glühen von Stabeisen mit Kohle oder Pflanzenstoffen in Quantitäten von nur zwei Pfund in Tiegeln bereitet.

(Ueber Gussstahl vgl. die o. m. Abh. v. Le Play; ferner Schafhäutl in der berg- und hüttenm. Ztg. 1843. S. 313.; Werlisch über die Gussstahlbereitung zu Uslar am Solling, in den Mitth. des hannöv. Gewerbevereins, Lief. 19.; de Luynes im Bergwerksfreund. 1845. S. 209.; Ivanof ebendas. S. 143.).

Damaststahl. Jeder Stahl, dessen polirte Oberfläche durch das Aetzen mit Säuren eigenthümliche Zeichnungen (Damascirung) liefert, führt diesen Namen. Es ist dies aber nur eine Folge ungleichförmiger Beschaffenheit der Masse, wie sie z. B. durch Zusammenschweissen von hartem und weichem Stahl selbst von Stahl und Stabeisen entsteht, und welche durch die Vereinigung der Eigenschaften für gewisse Zwecke sehr brauchbar sein kann. Da aber mancher Gussstahl, wie z. B. der Wootz, eine Damascirung liefert, die selbst durch mehrmaliges Umschmelzen nicht verloren geht, was im ersten Fall natürlich eintritt, so scheint es, dass dieser sogenannte natürliche Damast auf der Bildung und Abscheidung besonderer Verbindungen in der Stahlmasse beruht.

ZINK.

Chemisch reines Zink wird erhalten, wenn man reines Zinkoxyd mit Kohlenpulver reducirt, entweder in einer Porzellanretorte, (am besten in einem Strom von trocknem und reinem Wasserstoffgas), oder in einem verschlossenen Tiegel, in dessen Boden ein Rohr eingesetzt ist, welches in den Tiegel hinaufreicht, und unter dem Rost des Ofens mündet. Das Zink ist flüchtig, und seine Dämpfe verdichten sich zu flüssigem Metall, welches in untergesetzten Gefässen erstarrt. Auf die letzte Art kann man auch jedes käufliche unreine Zink reinigen, obwohl Kadmium, Blei und Arsenik dadurch nicht entfernt werden. Auch indem man das unreine Metall einschmilzt, und Schwefel oder ein Gemenge von Schwefel und Talg darauf wirft, und das Ganze fleissig umrührt, erhält man ein reineres Metall, da der Schwefel, welcher unter diesen Umstän-

den sich mit dem Zink nicht verbindet, die fremden Metalle grossentheils in Schwefelmetalle verwandelt.

Das Zink krystallisirt in Formen des regulären Systems, z. B. in Pentagondodekaedern. Dass es dimorph sei, d. h. dass die schon früher beobachteten sechsseitigen Prismen mit gerader Endfläche dem sechsgliedrigen System angehören, ist wahrscheinlich, wenn gleich noch nicht erwiesen. Es ist immer sehr deutlich krystallinisch, hat einen blättrigen Bruch, bläulichweisse Farbe, und ist ziemlich spröde. Zwischen 100° und 150° aber ist es dehnbar, und lässt sich walzen, schmieden und zu Drath ziehen, während bei 200° die Sprödigkeit wieder so zunimmt, dass es sich pulvern lässt. Es hat ein specif. Gewicht von 6,915 (Karsten), während das unreine käufliche nur 6,86 wiegt. Gewalztes Zink ist dichter, zeigt ein specif. Gewicht von 7,2. Das Zink erleidet eine starke Ausdehnung in der Wärme, indem von 0° bis 100° seine Länge um 0,003 oder etwa $\frac{1}{333}$ zunimmt.

Es gehört zu den leichtflüssigen Metallen, denn es schmilzt noch vor dem Glühen bei 374° (nach Guyton-Morveau) oder 412° (nach Daniell). Geschmolzenes Zink zieht sich beim Erkalten stark zusammen. In stärkerer Hitze ist es flüchtig, und kann aus verschlossenen Gefässen destillirt werden. An der Luft, z. B. in einem offenen Tiegel bis 500° erhitzt, verbrennt es mit stark leuchtender Flamme zu Zinkoxyd.

In trockner reiner Luft bleibt es unverändert. In feuchter Luft überzieht es sich mit einem weissen krystallinischen Zinkoxydhydrat, und bei Gegenwart von Kohlensäure ist darin auch kohlensaures Zinkoxyd enthalten. Nach dem Trocknen erscheint ein solcher Ueberzug hellgrau; er dringt nie tief ein, und schützt das Metall vor weiterem Angriff, daher es den Einflüssen der Witterung bei weitem besser als Eisen widersteht.

In der Glühhitze oder bei Gegenwart einer Säure zersetzt es das Wasser.

Das Aequivalent des Zinks ist = 406,6 und wird mit Zn bezeichnet.

Das Zink verbindet sich mit dem Sauerstoff in drei Verhältnissen zu einem Suboxyd, Oxyd und Superoxyd.

Zinkoxyd, aus 1 At. Metall und 1 At. Sauerstoff beste-

hend, Żn, 19,74 p. C. des letzteren enthaltend, kommt im Mineralreiche als Rothzinkerz vor. Man erhält es theils durch Verbrennen von Zink in einem offenen schief gestellten Tiegel, indem man das entstandene Oxyd von Zeit zu Zeit fortnimmt, und es zur Entfernung beigemengten Metalls schlämmt, theils durch Fällung einer reinen Zinkauflösung in der Hitze mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron, Auswaschen, Trocknen und Glühen des Niederschlages. Das auf trocknem Wege bereitete ist dichter, und bei Anwendung eines nicht reinen Metalls gleichfalls nicht rein. Zinkoxyd bildet den Hauptbestandtheil aller zinkischen Ofenbrüche. Diese sind krystallisirt, in Form sechsseitiger Prismen, gewöhnlich mit gerader Endfläche. Die meisten Beobachter halten das System für zweigliedrig, obwohl die Kantenwinkel jener Prismen fast genau 120° sind*). Auch das Rothzinkerz wird so angegeben. Andere haben sie für sechsgliedrig genommen. Jene Ofenbrüche sind oft sehr rein. So enthielt ein solcher von der Lydogniahütte nach meinen Versuchen nur 0,42 p. C. Schwefelzink, und hatte ein specif. Gew. = 5,64, ein anderer aus der Gegend von Aachen wog 5,676, und war gleich dem von der Asbacher Hütte, ganz reines Oxyd **).

Das specif. Gew. des reinsten Zinkoxyds ist nach Karsten = 5,7344.

Das Zinkoxyd ist im krystallisirten Zustande (als Rothzinkerz) roth, auch gelb oder grünlich gefärbt, als Pulver gelblichweiss, welches aber in der Hitze vorübergehend dunkelgefärbt erscheint, wobei es mit grünlichem Lichte leuchtet.

Es ist in mässiger Hitze unschmelzbar und feuerbeständig; erst in heftiger Weissglühhitze soll es flüchtig sein. Seine Bildung als Sublimat (als Ofenbruch, Gichtschwamm) beruht wohl grösstentheils auf der Verflüchtigung des Metalls und dessen nachherige Oxydation. Von Kohle, schwieriger von Kohlenoxydgas, und noch schwerer von Wasserstoffgas wird es zu Metall reducirt.

---

*) Vergl. Koch, Beiträge zur Kenntniss krystallinischer Hüttenprodukte. S. 24. S. ferner S. 96.

**) S. meine Abhandl. über das angebliche Oxysulfuret des Zinks in Poggend. Ann. Bd. 64. S. 185.

Mit dem Wasser bildet es ein schleimiges Hydrat, welches durch Fällung von Zinksalzen durch Alkalien entsteht, unter Umständen krystallisiren soll, und 1 At. Wasser enthält. Zinkoxyd ist eine der stärkeren Basen unter den Metalloxyden, und bildet mit den Säuren eine Reihe von Salzen.

Schwefelzink. Man kennt nur die dem Oxyde entsprechende Verbindung, aus 1 At. Zink und 1 At. Metall bestehend, ZnS oder $\dot{Z}n$ = 66,95 Zink und 33,05 Schwefel, welche, gewöhnlich Schwefeleisen enthaltend, in der Natur als Blende (Zinkblende) vorkommt, und als solche in Formen des regulären Systems (Granatoedern u. s. w.) krystallisirt. Ferner ist es ein Bestandtheil der Fahlerze und einiger anderen Mineralien. Es bildet sich zuweilen aus Grubenwässern, die schwefelsaures Zinkoxyd enthalten, durch die reducirende Wirkung faulenden Holzes, und setzt sich auf diesem ab. Auf analoge Art haben sich unstreitig die Zinkblendekrystalle gebildet, welche man in Muschelschalen fand. Künstlich kann man Schwefelzink nicht direkt erhalten, wohl aber wenn man Zink mit Schwefelquecksilber oder Schwefelkalium, oder wenn man Zinkoxyd mit Schwefel erhitzt, oder endlich schwefelsaures Zinkoxyd durch Kohle reducirt. Auf nassem Wege entsteht es bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien auf Zinksalze.

Es ist im reinsten Zustande weiss, hat ein spec. Gew. = 3,923, schmilzt erst in sehr hoher Temperatur, und ist eine starke Basis.

Schwefelzink bildet gewisse Ofenbrüche der Bleischmelzprozesse, kommt auch in Kupferschmelzöfen vor, oft von dem Ansehen der Blende, zuweilen durch Kohle schwarz gefärbt. Ein solcher Ofenbruch von der Muldener Hütte bei Freiberg von der Roharbeit, gelb, parallelfaserig, von starkem Glanz, dessen spec. Gew. = 4,02 ist, bestand nach meinen Versuchen aus:

Zink	65,75
Schwefel	33,13
Kieselsäure	1,40
	100,28

Andere Proben enthielten 34,28 p. C. Schwefel. Ausgebildete Krystalle haben oft durch unsymmetrische Ausbildung der Flächen die Form sechsseitiger Prismen. Kersten hielt sie

irrthümlich für ein Oxysulfuret, d. h. eine Verbindung von Schwefelzink und Zinkoxyd.

Schwefelzink macht einen Bestandtheil mancher Hüttenprodukte, z. B. vieler Kupfersteine, aus.

Wird Zinkblende geröstet, so erfolgt die vollständige Oxydation schwieriger als bei vielen anderen Schwefelmetallen. Es entwickelt sich schweflige Säure, und es entsteht ein Gemenge von Zinkoxyd und schwefelsaurem Zinkoxyd, welches letztere in starker Hitze seine Säure grösstentheils verliert. Dennoch bleibt immer ein Theil Schwefelzink unverändert.

Unter den Salzen wird nur das schwefelsaure Zinkoxyd, $\mathrm{Zn}\ddot{\mathrm{S}}$, der Zinkvitriol oder weisse Vitriol im Grossen dargestellt. Will man dies Salz im reinsten Zustande darstellen, so löst man käufliches Zink in verdünnter Schwefelsäure mit der Vorsicht auf, dass ein Theil des Metalls unaufgelöst bleibt. Die Flüssigkeit vermischt man mit ein wenig unterchlorigsaurem und kohlensaurem Natron, filtrirt sie, und dampft zur Krystallisation ab. Das Salz bildet gewöhnlich zweigliedrige, denen des Bittersalzes vollkommen gleiche Krystalle, welche 7 At. Wasser enthalten (28,07 Zinkoxyd, 27,93 Schwefelsäure, 44,00 Wasser), sich in Wasser leicht lösen, bei 100° 6 At., und bei 250° sämmtliches Wasser verlieren.

Im Grossen röstet man Blende in Haufen (auch wohl in Schacht- oder Flammöfen), wirft das geröstete Erz in mit Wasser gefüllte Kasten, concentrirt die Lauge nach dem Klären und Ablassen in andere Kasten durch eine neue Portion Erz, dampft sie alsdann in bleiernen Pfannen ab, und lässt das Salz in hölzernen Gefässen krystallisiren. Man schmilzt es sodann in seinem Krystallwasser, schäumt die Masse ab, und lässt sie in Mulden erstarren.

Dieser so dargestellte Zinkvitriol, welcher zur Firnissbereitung und als Arzneimittel benutzt wird, enthält fast immer Kupfer, Eisen und Talkerde in Form der mit dem Zinksalze isomorphen schwefelsauren Verbindungen.

Wenn schwefelsaures Zinkoxyd mit Kohle geglüht wird, so ist das Resultat je nach der Temperatur verschieden. Bei Rothglühhitze entwickelt sich ein Gemenge von 2 Vol. schwefliger und 1 Vol. Kohlensäure, und es bleibt Zinkoxyd gemengt

mit Kohle. Wird dies dann stärker geglüht, so bildet sich metallisches Zink. Erhitzt man aber schwefelsaures Zinkoxyd mit Kohlenpulver rasch zum Weissglühen, so entwickelt sich Kohlenoxydgas, mit wenig Kohlensäure und schwefliger Säure gemengt, und als Rückstand bleibt Schwefelzink.

Einfluss fremder Stoffe auf die Beschaffenheit des Zinks.

Wie schon bemerkt, ist das käufliche Zink niemals rein. Die Stoffe, welche darin vorkommen, sind: Eisen, Blei, Zinn, Arsenik, Schwefel und Kohle. Legt man auf geschmolzenes festes Chlorsilber ein Stück Zink, und übergiesst das Ganze mit Wasser, so löst sich das Metall allmälig auf, und es scheiden sich die beigemengten Stoffe in Form einer schwarzen kohligen Masse ab.

Jacquelin fand in dem Rückstande vom Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure 0,142 Eisen, 0,429 Blei und 0,0086 Kohle. Berruel erhielt durch Schmelzen solcher Rückstände im Kohlentiegel ein grauweisses, aus 58,6 Zinn, 34,5 Blei und 5,5 Schwefel bestehendes Gemisch.

Berthier hat einige Sorten käuflichen Zinks untersucht. Dieselben enthielten:

	Iserlohn:	Schlesien:	China:
Eisen	0,35	0,28	1,50
Blei	0,30	0,47	0,80
Kohle	—	0,04	Spur

Am reinsten fand er das belgische Zink von Lüttich, dessen beste Sorten nur Spuren von Eisen und Blei enthalten.

Karsten hat den Einfluss untersucht, welchen fremde Beimischungen auf die Festigkeit des Zinks haben *).

Das schlesische Zink, welches zu diesen Versuchen diente, enthielt weder Kohle, noch Schwefel, Arsenik, Zinn, Wismuth, Antimon, Kupfer oder Silber.

Das Maximum des Eisengehalts war 0,24 p. C. Ein solches Zink ist sehr hart und bekommt unter den Walzen leicht Risse.

Von Kadmium enthält das raffinirte schlesische Zink jetzt

*) Karstens Archiv. Bd. 16. Heft 2.

nur noch Spuren, da man bei der Destillation der Zinkerze dies flüchtigere Metall besonders auffängt.

Blei fand sich von 0,3 bis zu 2 p. C., und darüber. Es macht das Zink weicher, vermindert aber zugleich seine Festigkeit.

Karsten zieht aus seinen Untersuchungen den Schluss, dass das Blei von allen einen schädlichen Einfluss auf die Festigkeit des Zinks habe, das Eisen aber nicht, und sehr mürbes und brüchiges Zink oft nur Spuren von Eisen enthält.

Zinkerze.

Unter den zinkhaltigen Mineralien sind nur wenige als Zinkerze anzusehen, nämlich das Carbonat und das Silikat, beide allgemein mit dem Namen Galmei bezeichnet, und das Schwefelzink.

1) Zinkspath, oder das neutrale kohlensaure Zinkoxyd, $\dot{Z}n\,\ddot{C}$, auch edler Galmei genannt, zuweilen krystallisirt in Rhomboedern (isomorph mit Kalk- Talk- Bitter- Mangan- und Eisenspath), faserig, erdig, weiss, gelb, braun, oder schwarz, wenn er mit Eisenoxyd oder Braunstein gemengt ist. Bei Aachen findet man ihn in grünen Krystallen, in denen ein Theil Zinkoxyd durch Eisen- oder Manganoxydul ersetzt ist. Der Zinkspath kommt, gemengt mit Thon, und begleitet von Bleiglanz, Brauneisenstein und Braunstein, nesterweise im Muschelkalk und im Jura vor. Enthält im reinen Zustande 52,02 p. C. Zink. Zinkblüthe, $(\dot{Z}n\,\ddot{C} + \dot{H}) + 2\,\dot{Z}n\,\dot{H}$, und Zinkbleispath, $\dot{Z}n\,\ddot{C} + 6\,\dot{P}b\,\ddot{C}$, sind seltnere Bildungen, doch begleitet erstere zuweilen den Zinkspath.

2) Kieselzinkerz, wasserhaltiges drittelkieselsaures Zinkoxyd, $2\,\dot{Z}n^3\,\dddot{S}i + 3\,\dot{H}$, auch Galmei genannt, krystallisirt im zweigliedrigen System, oder findet sich in krystallinischer und derber Gestalt, meist als Begleiter des Zinkspaths. Er enthält 53,83 p. C. Zink.

Willemit ist das wasserfreie drittelkieselsaure Zinkoxyd, $\dot{Z}n^3\,\dddot{S}i$, welches hie und da das Kieselzinkerz begleitet. Den Namen Troostit führt eine solche Manganoxydul enthaltende Verbindung.

3) Zinkblende oder Blende, Schwefelzink, $\acute{Z}n$, im re-

gulären System krystallisirend, auf Gängen der Uebergangsbildung, auf Lagern in jüngeren Schichten, enthält immer etwas Schwefeleisen, besonders bei dunklerer Färbung (schwarze Blende), auch Schwefelkadmium (strahlige Blende von Przibram). Zinkgehalt der reinen Verbindung = 66,98 p. C.

Ausserdem kommt das Zink vor als Rothzinkerz (natürliches Zinkoxyd); im Gahnit, als $\dot{Zn}\ddot{Al}$; ferner in den Fahlerzen, dem Zinnkies als Schwefelmetall; im Aurichalcit und Buratit als Carbonat; im Zinkarseniat als $\dot{Zn}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$, und im natürlichen Zinkvitriol als sekundäre Bildung.

Verschmelzen der Zinkerze und Gewinnung des Zinks.

I. Aus Galmei.

Bei weitem der grösste Theil des Zinks wird aus Galmei gewonnen, d. h. aus Zinkspath, der aber oft mit Kieselzinkerz gemengt ist, was indessen seinen Werth sehr vermindert, da die jetzt üblichen Methoden nur eine verhältnissmässig geringe Menge Zink aus dem Silikat abzuscheiden erlauben.

Brennen des Galmeis. Der rohe Galmei, welcher durch die angeführten Beimengungen gewöhnlich gefärbt ist, und als weisser, gelber, rother unterschieden wird, muss gebrannt (calcinirt) werden, um Kohlensäure und Wasser zu entfernen, und ihn mürbe zu machen. Dies geschieht in einem Flammofen, auf dessen Heerd er durch eine Oeffnung im Gewölbe gebracht wird. Die Masse wendet man von Zeit zu Zeit, und zieht sie nach 5 bis 6 Stunden heraus. In Oberschlesien brennt man in solchen mit Steinkohlen gefeuerten oder durch die aus den Destillationsöfen entweichende Wärme erhitzten Oefen 30 Ctr. Galmei auf einmal. Der gebrannte Galmei sieht in der Regel roth aus weil sich Eisenoxydul und Oxydhydrat in Oxyd verwandelt haben, und wiegt etwa um $\frac{1}{3}$ weniger als vorher. Auch Schachtöfen, die wie Kalkbrennöfen construirt sind, in denen aber das Erz nicht mit dem Brennmaterial gemengt werden darf, hat man benutzt.

Destillation des Galmeis. Die Darstellung des Zinks beruht darauf, dass der gebrannte, wesentlich aus Zinkoxyd bestehende Galmei in verschlossenen Gefässen mit Kohle ge-

glüht, und das reducirte Metall, welches sich dabei in Dampf verwandelt, in Vorlagen gesammelt wird. Dieser Prozess ist also eine Destillation.

Die zur Reduktion erforderliche Temperatur ist etwa die Schmelzhitze des Roheisens, welche die Destillationsgefässe daher ertragen müssen. Erfahrungsmässig erfolgt sie viel leichter, wenn Erz und Kohle als grobes Pulver oder in ganz kleinen Stücken, als wenn sie in Form feinen Pulvers angewandt werden, was ohne Zweifel darin seinen Grund hat, dass auch hier weniger die Kohle als vielmehr kohlenhaltige Gase (Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff) die Reduktion bewirken.

Ein sehr unreiner Galmei giebt nicht bloss geringere Ausbeute, sondern erschwert überhaupt die Arbeit, besonders wenn die Rückstände aus einer zähen Schlacke bestehen, welche viel Zink einschliesst.

Besteht der Galmei hauptsächlich aus Kieselzinkerz, so würde eine vollständige Gewinnung seines Metallgehalts, die viel stärkere Hitze erfordert, nur möglich sein, wenn man Zuschläge basischer Natur, z. B. Kalk, anwendete. Da diese indess durch Bildung flüssiger Schlacken die Substanz der feuerfesten thönernen Destillationsapparate angreifen, so darf man sie nicht benutzen, und es bleibt noch ein zweckmässiges Verfahren aufzusuchen übrig, Kieselzinkerz mit Vortheil zu verhütten.

Die Form der Destillationsgefässe ist in den verschiedenen Gegenden nicht gleich. Bald sind es eine Art Retorten, Muffeln genannt, wie z. B. in Schlesien; bald horizontale oder senkrechte Röhren, wie in Belgien, Kärnthen; bald Tiegel, wie in England.

A. Destillation der Zinkerze in Muffeln.

Der in Schlesien benutzte Zinkofen ist im Allgemeinen einem Glasofen ähnlich. Man baut fasst immer ihrer zwei aneinander. Er ist mit einem Rost versehen, und aus feuerfesten Ziegeln aufgeführt; das flache Gewölbe wird zum Theil von Pfeilern getragen; die Muffeln stehen in zwei Reihen auf beiden Seiten, und die Flamme schlägt, nachdem sie jene umspült hat, durch Oeffnungen im Gewölbe. Die Heizung geschieht mit Steinkohlen. Die Muffeln verfertigt man über Cha-

blonen aus einer Mischung von feuerfestem Thon und gebrannten Muffelscherben; sie sind bis $1\frac{1}{2}$ Fuss hoch und 3 Fuss lang, und bestehen aus einem unten flachen oben gewölbten Kasten, dessen Vorderwand oben und unten eine Oeffnung hat. An die obere wird die Vorlage angefügt, nämlich zunächst der horizontale Hals, der Kopf, und das rechtwinklich abwärts angesetzte Unterstück, aus dessen Mündung das condensirte flüssige Zink heraustropft. In der Vorderseite des Kopfes ist eine mit einer Thonplatte verschliessbare Oeffnung befindlich zum Eintragen der Beschickung. Eine ähnliche ist wie gesagt unten in der Vorderwand der Muffel, um die Rückstände nach der Destillation auszuziehen. Diese Muffeln werden lufttrocken in einem besondern Ofen oder an einer besondern Stelle des Zinkofens gebrannt, glühend an ihren Platz gebracht, und dann erst gefüllt. Jeder Ofen enthält 10 derselben, nämlich 5 auf jeder Seite.

Die Beschickung besteht aus gleichen Volumen gebrannten Galmeis und halbverkohlter Steinkohlen, welche als kleine Stücke durch den Rost der Oefen fallen, und Cinder genannt werden. Auch der Galmei wird in Gestalt kleiner erbsengrosser Stücke angewandt, Nachdem diese Mischung in die Muffeln, deren jede etwa 60 ℔ Galmei erhält*) gebracht, und die Oeffnungen fest verschlossen sind, beginnt einige Stunden später die Destillation des Zinks; das Metall tropft aus den vertikalen Röhren der Vorlagen durch besondere Tropflöcher in gusseiserne Kasten, und erstarrt in denselben. Ein kleiner Theil der Zinkdämpfe, 2 bis 4 p. C. des Metalls betragend, oxydirt sich durch den Zutritt der Luft und setzt sich an den Vorlagen und am Ofen als Zinkoxyd ab, welches bei den folgenden Destillationen wieder benutzt wird.

Da die schlesischen Zinkerze Kadmium enthalten, ein Metall, welches dem Zink sehr ähnlich, aber noch flüchtiger ist, so sammelt man jetzt die zuerst übergehenden Portionen für sich, und stellt es aus diesen dar. Deswegen enthält das schlesische Zink jetzt nur noch sehr wenig Kadmium.

Nach 24 Stunden ist die Destillation beendigt. Man trägt dann sogleich eine neue Beschickung ein, zieht aber die Rück-

*) Auf 10 Muffeln rechnet man 6 bis 7 Ctr. Galmei.

stände erst nach dreimaliger Destillation aus den Muffeln. Die Ausbeute an Metall variirt natürlich nach der Reinheit des Galmeis, doch rechnet man für den gebrannten wenigstens 40 p.C., d. h. ein Ofen producirt wöchentlich mindestens 17 Ctr., zuweilen wohl auch mehr als 22 Ctr. Für 1 Ctr. Zink verbraucht man etwa 28 Kubikfuss Steinkohlen.

Die Rückstände bestehen nach Karsten aus Kieselsäure (60 p.C.), Thonerde (10—12), Eisen- und Manganoxydul (18—20) und Zinkoxyd (etwa 5 p.C.). Berthier fand sie bei Anwendung thönerner Röhren zur Destillation folgendermaassen zusammengesetzt:

	von Lüttich.	von Iserlohn.
Silikat von Zink . . .	57,5	—
Sand und Thon . . .	19,0	43,4
Zink und Zinkoxyd . .	8,6	51,2
Eisen und Eisenoxyd . .	10,0	2,0
Blei	Spur	2,0
Manganoxyd	—	0,4
Kohle	4,9	—
	100.	99,6

B. Destillation der Zinkerze in Röhren.

In Belgien, in der Gegend von Lüttich, zu Stolberg bei Aachen und zu Iserlohn in Westphalen hat man Zinköfen, in welchen die Flamme durch eine Anzahl von Oeffnungen in den Feuerraum tritt, der durch ein Gewölbe nach oben geschlossen ist, in welchem Zugöffnungen die Hitze in den Schornstein ableiten. In dem Feuerraum liegt eine Anzahl horizontaler Röhren neben und über einander, so dass sie von der Flamme gleichmässig getroffen werden. Sie werden aus feuerfestem Thon 3 Fuss lang, 4 bis 6 Zoll weit und $\frac{3}{4}$ Zoll stark angefertigt, sind am hintern Ende geschlossen und haben am vordern eine Oeffnung, welche an die vordere Wand des Ofens stösst und die zum Eintragen der Beschickung und zum Herausziehen der Rückstände dient. Auf quer vorliegenden eisernen Schienen ruhen die Vorlagen, bestehend in gusseisernen $1\frac{1}{2}$ Fuss langen nach vorn konisch zulaufenden Röhren, in welchen sich das flüssige Zink sammelt und die nach erfolgter Füllung angelegt und mit Lehm lutirt werden.

Der auf einer Mühle fein gemahlene Galmei wird mit $\frac{1}{3}$ bis $\frac{2}{3}$ seines Volums kleinen Stücken Koaks oder Holzkohlen gemengt. Das Gemenge erfüllt die Destillationsröhren etwa halb, und enthält für jede derselben ungefähr 40 Pfund Erz. Alle 12 Stunden wird die Beschickung erneuert. Das destillirte Zink kratzt man von Zeit zu Zeit aus den Vorlagen in Löffel. Ein Ofen, der 18 Röhren enthält, produzirt wöchentlich 10 Ctr. Zink, und verbraucht innerhalb 12 Stunden gegen 2000 Pfund Steinkohlen.

Auf den zum Theil eingegangenen Zinkhütten in Kärnthen (Döllach, Raibl) und im Banat (Dognaczka) hatte man je vier Flammöfen an einander gebaut, welche mit Holz betrieben wurden, und deren Heerd aus Eisenstäben und viereckigen Ziegeln so construirt war, dass er quadratische Oeffnungen liess. Ueber diese wurden senkrechte thönerne Röhren gestellt, die unten, wo das Metall sich condensirte und ausfloss, mit einem Stück Holzkohle oder einem eisernen Kranz theilweise geschlossen waren, um das Herausfallen der Beschickung zu verhindern, welche durch die verschliessbare obere Oeffnung eingetragen wurde.

C. Destillation der Zinkerze in Tiegeln.

In England (bei Bristol, Birmingham, Sheffield) gewinnt man Zink durch eine absteigende Destillation in Tiegeln auf eine ähnliche Art, wie sie oben bei der Darstellung und Reinigung des Zinks angeführt wurde. In einem überwölbten Ofen stehen auf Oeffnungen in der Heerdsohle 6 bis 8 Tiegel (Häfen) von $4\frac{1}{2}$ Fuss Höhe, unten 14, oben 26 Zoll Durchmesser, mit Deckeln und im Boden mit einem Loch versehen. Letzteres wird zunächst mit einem hölzernen Pflock oder einem Stück Koak verschlossen, die Beschickung durch eine Oeffnung im Deckel eingetragen und diese erst nach zweistündigem Erhitzen, wenn eine blaue Flamme erscheint, mit einer Thonplatte verschlossen. Dann schiebt man von unten ein Eisenblechrohr in die Bodenöffnung, stellt in einigem Abstand von jenem ein Gefäss mit Wasser darunter und lässt das herabtröpfelnde Zink sich in diesem ansammeln.

II. Aus Blende.

Man hat vielfache Versuche angestellt, die an einigen Orten so häufige Zinkblende auf Zink zu verarbeiten, aber man hat (vielleicht einige geheimgehaltene Methoden abgerechnet) bisher niemals ihren ganzen Metallgehalt gewinnen können. Die Ursache liegt in der Schwierigkeit, das natürliche Schwefelzink so zu rösten, dass nur Zinkoxyd entsteht, nicht aber ein Theil unzersetzt oder als schwefelsaures Salz in der Masse bleibt, welches bei der Reduktion wieder Schwefelzink liefert.

In England röstet man die gepochte und gewaschene Blende in einem Flammofen unter fortdauerndem Wenden. Nach 10 bis 12 Stunden hat sie 20 p. C. am Gewicht verloren. Sie wird dem Galmei zu gleichen Theilen zugesetzt.

In Graubündten wird die Blende von Davos zweimal geröstet, indem sie als Schlich mit einem Viertel ihres Volums an gelöschtem Kalk zu einer Masse angemacht wird, aus welcher man Ziegel formt, die man in einem mit Holz gefeuerten Ofen brennt, und dann gepulvert in Flammöfen röstet, indem man ab und zu etwas Kohlenlösche aufgiebt. Nach 24 Stunden ist diese zweite Röstung vollendet, worauf die Reduktion in einem Muffelofen nach schlesischer Art folgt. Die geröstete Blende soll hierbei 43 bis 46 p. C. Metall liefern, im Rückstande aber noch 5,4 p. C. desselben bleiben.

Auch in Sachsen hat man versucht, die Blende (von Eibenstock und Schwarzenberg) zu Gute zu machen, indem man sie nicht ganz fein pocht, was zwar das Rösten verzögert, die Reduktion aber erleichtert, sie zweimal, jedesmal 24 Stunden, und zwar das zweite Mal bei stärkerem Feuer, röstet, und dann, mit Kalkwasser befeuchtet (um die Schwefelsäure zu binden) mit Koaks in haselnussgrossen Stücken reducirt.

Zu Achenrain in Tyrol wird sie fein gepocht und gemahlen, bei mässiger Rothglühhitze in einem Flammofen geröstet, wobei man sie fleissig wendet, bis die Entwicklung von schwefliger Säure aufhört. Sie verliert hierbei 27 bis 30 p. C. (da 100 Schwefelzink = 83,4 Zinkoxyd, so dürfte diese Angabe nicht richtig sein), und wird in einem Ofen nach belgischer Art reducirt, der 29 horizontale Röhren, jede $3\frac{1}{2}$ Fuss lang, 7 Zoll weit und $\frac{5}{4}$ Zoll stark, enthält. Man benutzt zur Re-

duktion Holzkohlen von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Kubikzoll Grösse, die mit Kalkwasser befeuchtet werden, damit der feine Schlich daran hafte. Die Rückstände werden verwaschen und kommen wieder zur Reduktion. Man soll 24 p. C. der rohen oder 33,7 p. C. der gerösteten Blende an Metall gewinnen. Da die Blende aber 67 p. C. Zink enthält, so beweist dies entweder ein sehr unreines Erz oder ein sehr unvollkommenes Ausbringen.

Nach einigen unvollständigen Nachrichten stellt man auf der Sternhütte bei Linz am Rhein mit Vortheil Zink aus Blende dar. Sie soll daselbst 12 Stunden in Schachtöfen geröstet und alsdann mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Steinkohle in Röhren nach belgischer Methode reducirt werden. Jeder Ofen enthält in sieben Reihen 44 Röhren. Man produzirt dort jährlich 4000 Ctr. Zink; wenn es aber wahr ist, dass die geröstete Blende nur 20 bis 25 p. C. liefert, so gilt auch hier die oben gemachte Bemerkung in noch höherem Grade.

Nach Anthon röstet man die Blende in einem eigenthümlich construirten Flammofen in Gestalt kleiner Stücke, wobei die Arbeit in 20 Stunden ganz vollendet ist; sie enthält dann fast keinen Schwefel mehr, sondern besteht aus Zinkoxyd und Eisenoxyd. Die entweichende schweflige Säure kann zur Fabrikation von Schwefelsäure dienen *).

Umschmelzen des Zinks und weitere Behandlung.

Das rohe Zink heisst Werkzink (Tropfzink). Man schmilzt es in gusseisernen Kesseln, welche auch wohl mit Lehm ausgestrichen werden, bei einer mässigen Hitze und giesst es in erwärmte gusseiserne Formen zu Platten von Zolldicke. Die Kessel werden aber vom Zink angegriffen und dieses daher eisenhaltig.

Zinkblech stellt man dar durch Walzen der Platten, wobei das Metall aber, dem S. 149 Angeführten zufolge, entweder in eigenen Oefen gewärmt werden muss, oder, wie dies in Belgien üblich ist, in eine kochende Salzauflösung von der richtigen Temperatur getaucht wird.

Das Zink findet seine Hauptanwendung zur Dachbedeckung, zu Gusswaaren und zur Darstellung von Messing und Neusilber.

*) Berg- und hüttenm. Ztg. 1846, S. 494.

Blei.

Chemisch reines Blei erhält man, wenn man krystallisirtes salpetersaures oder essigsaures Bleioxyd im Kohlentiegel oder mit schwarzem Fluss reducirt. Unter den käuflichen Bleisorten giebt es sehr reine, wie z. B. das Villacher Blei, welches zu Bleiberg in Kärnthen dargestellt wird. Gewöhnlich aber enthält es Eisen, Kupfer, Silber, Antimon u. s. w. Jordan fand in Werk- und Frischbleien des Oberharzes (Klausthal und Altenau) 0,215 bis 1,116 p. C. Kupfer, 0,0038 bis 0,217 Silber und 0,032 bis 4,16 Antimon. Berthier und Lampadius untersuchten verschiedene Sorten, und fanden darin:

	Pezey.		Pontgibaud.		Freiberg *).		
	a.	b.	a.	b.	a.	b.	c.
Antimon . .	1,0	7,0	0,1	8,2	0,4	0,4	1,5
Arsenik . .	—	—	1,0	0,4	2,2	1,1	3,1
Eisen . . .	—	—	—	—	0,3	0,4	0,4
Kupfer . .	Spur		—	—	1,0	1,1	1,5
Silber . .	—		—	—	0,9	0,6	0,6
Zink . . .	—		—	—	1,5	1,4	1,5

Auch Kersten fand in dem Blei aus den Abfällen von Bleiweiss- und Bleizuckerfabriken 6,2 Antimon, 1,1 Kupfer und 0,6 Eisen.

Das Blei zeichnet sich durch seine bläulich-graue Farbe, grosse Weichheit und Dehnbarkeit, bei geringer Zähigkeit, aus, weshalb es sich zu sehr dünnen Blättern ausschlagen lässt, Bleidraht aber wenig fest ist. Fremde Metalle, besonders Antimon, Arsenik, Kupfer und Zink machen es härter, selbst spröde; das reinste Blei ist zugleich das weichste. Man erhält es zuweilen bei metallurgischen Arbeiten krystallisirt in Formen des regulären Systems (Combinationen von Oktaëder und Würfel), kann die Krystalle aber auch nach der für Schwefel, Wismuth u. s. w. üblichen Methode darstellen.

Es ist eins der leichtflüssigsten Metalle, denn es schmilzt schon bei 320—330°; in starker Glühhitze ist es flüchtig.

Sein specifisches Gewicht ist = 11,44.

In ganz trockner Luft und in luftfreiem Wasser erhält es

*) a. aus Erzen, b. aus Bleistein, c. aus Schlacken.

sich unverändert; für gewöhnlich aber läuft es in jener mit grauer Farbe an, was man einer Bildung von Suboxyd zuschreibt. Unter luft- und kohlensäurehaltigem Wasser bedeckt es sich mit einer weissen Rinde von kohlensaurem Bleioxyd und Bleioxydhydrat, welches letztere sich im Wasser zum Theil auflöst, wenn dasselbe nicht eine gewisse Menge Salze enthält.

An der Luft erhitzt, läuft es mit Farben an. Beim Schmelzen bildet sich eine graue Schicht Suboxyd (Bleiasche), welche allmälig gelb wird, und in Bleioxyd übergeht. In starker Hitze verbrennt es mit weissem Licht zu Bleioxyd.

Unter allen Säuren löst Salpetersäure, wenn sie nicht zu concentrirt ist, das Blei am leichtesten auf. Alle übrigen Säuren greifen es selbst in der Hitze nur wenig an, was in der Unlöslichkeit des Chlorbleis und schwefelsauren Bleioxyds seinen Grund hat. Doch haben selbst schwache Säuren (Essigsäure) besonders bei gleichzeitigem Luftzutritt eine auflösende Kraft für das Blei, weshalb die Schädlichkeit bleierner Geschirre für die Bereitung und Aufbewahrung der Nahrungsmittel, der Bleifolie für die Verpackung von Schnupftaback u. s. w.

Das Aequivalent des Bleis ist = 1294,5 und wird mit Pb bezeichnet.

Mit Sicherheit kennt man drei Oxydationsstufen, in denen sich die Sauerstoffmengen = 1 : 2 : 4 verhalten.

Bleisuboxyd, aus 2 At. Blei und 1 At. Sauerstoff bestehend $\dot{P}b$, bereitet man rein durch Erhitzen von oxalsaurem Bleioxyd in verschlossenen Gefässen. Es bildet ein dunkelgrauschwarzes Pulver, welches noch unter dem Schmelzpunkte des Bleis sich in Metall und Oxyd zerlegt. Dieselbe Wirkung haben Säuren. Es enthält 3,72 p. C. Sauerstoff.

Bleioxyd, eine Verbindung von 1 At. Blei und 1 At. Sauerstoff, $\dot{P}b$, aus 92,83 Blei und 7,17 Sauerstoff zusammengesetzt. Es lässt sich leicht rein erhalten, wenn man salpetersaures, oder besser kohlensaures Bleioxyd glüht. Gelbes Pulver, welches in der Glühhitze schmilzt, uud zu einer gelblichrothen krystallinischen Masse erstarrt. Man kann es auf trocknem und nassem Wege in Rhombenoktaëdern krystallisirt er-

halten. Es löst sich ein wenig in Wasser (1 Thl. in 12000 Th.) auf, sehr leicht in Salpetersäure und Essigsäure. Es ist eine ziemlich starke Basis, und verbindet sich im Schmelzen mit Kieselsäure zu einer leichtflüssigen Verbindung, die einen Bestandtheil aller bleihaltigen Gläser (Flintglas etc.) ausmacht. Deswegen zerstört und durchdringt es in der Hitze sehr rasch die Substanz gewöhnlicher Schmelztiegel. Von Kohle und Wasserstoffgas wird es leicht reducirt.

Mit dem Wasser bildet es ein weisses Hydrat, wenn man eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd in einen Ueberschuss von Ammoniak tröpfelt, oder mit einem schwachen Ueberschuss von Kali vermischt.

Gegen sehr starke Basen (Kali, Natron, Baryt, Kalk) verhält es sich wie eine Säure, und löst sich daher in denselben auf. Aus einer heissen concentrirten Kaliauflösung scheidet es sich beim Erkalten krystallinisch, theils von gelber, theils von rother Farbe ab.

Massikot nennt man dasjenige Bleioxyd, welches amorph, gelb, nicht geschmolzen ist, denn alles Bleioxyd wird durch Schmelzen krystallinisch. Zu seiner Darstellung im Grossen schmilzt man Blei in einem Flammofen mit vertiefter Heerdsohle, und rührt es um, bis es sich in dieses gelbe Oxyd verwandelt hat, welches durch Mahlen und Schlämmen von metallischen Theilen gereinigt wird. Es dient als Farbe und zur Darstellung der Mennige.

Bleiglätte (Glätte) ist das geschmolzene krystallinische Bleioxyd, welches beim Abtreiben des silberhaltigen Blei's im Treibherde sich bildet. Ihrer Farbe nach benennt man einzelne Sorten: Goldglätte, Silberglätte, rothe, schwarze Glätte. Sie enthält die Oxyde aller fremden Metalle, welche in dem silberhaltigen Blei vorhanden waren, nämlich insbesondere von Kupfer, Eisen, Antimon; auch Spuren von Silber, so wie Kieselsäure; nach längerem Liegen hat sie Kohlensäure angezogen, und mit der Zeit wird sie selbst weiss und zerfällt zu Pulver. Von dem Gehalt an Kupferoxyd lässt sie sich durch Digestion mit kohlensaurem Ammoniak befreien.

Analysen verschiedener Sorten Bleiglätte:

1. Gelbe Gl. von der Muldener Hütte bei Freiberg. Karsten,
2. Frischglätte a. ebendaher b. von Halsbrücke. Plattner.

3. Rothe Gl. ebendah. Untersucht in meinem Laborat.
4. Schwarze Gl. von dort. Desgl.

	1.	2. a.	2. b.	3.	4.
Bleioxyd	96,210			96,35	94,68
Kupferoxyd	0,820	0,76	0,95	1,35	0,59
Eisenoxyd	0,410			0,66	0,59
Zinkoxyd	1,310			—	—
Silberoxyd	0,003			—	—
Arsenige S.	1,240 u. $\dddot{Sb}$	0,14	1,56	—	—
Kieselsäure				0,45	0,59
Kohlensäure				2,70	2,00
	99,963			Ca 0,49	98,45
				102,00	

Nach Fournet enthielte die rothe Glätte mehr Sauerstoff als die gelbe. Leblanc fand, dass die reinen Sorten beim Schmelzen Sauerstoff absorbiren, welcher beim Erkalten wieder entweicht, und schreibt das mitunter mit Heftigkeit eintretende Zerfallen der festgewordenen Masse nach einiger Zeit dieser Gasentwicklung zu. Beim Erhitzen aber gab rothe Glätte keinen Sauerstoff, mit Salpetersäure kein braunes Superoxyd; sie erhielt also keine Mennige. Auch wird die rothe Glätte durch Erhitzen und Abkühlen in Wasser gelb.

Bleisuperoxyd, aus 1 At. Blei und 2 At. Sauerstoff bebestehend, $\ddot{Pb}$, ist ein braunschwarzes Pulver, welches man durch Digestion von Mennige mit Salpetersäure erhält. Es verwandelt sich in der Hitze unter Verlust der Hälfte des Sauerstoffs in Bleioxyd, entwickelt mit Chlorwasserstoffsäure Chlor, und bildet mit schwefliger Säure schwefelsaures Bleioxyd, daher es zur Abscheidung derselben aus Gasgemengen dient.

Mennige, eine rothe Farbe, ist eine Verbindung von Bleioxyd und Superoxyd. Sie wird in eigenen Mennigbrennereien aus Massikot (bereitet durch Calcination von Blei, oder am reinsten durch Erhitzen von kohlensaurem Bleioxyd) dargestellt, welches man in einem Flammofen bei einer Temperatur von 300° längere Zeit der oxydirenden Einwirkung der Luft aussetzt. Sie enthält gewöhnlich 3 At. Blei auf 4 At. Sauerstoff, ist also $\dot{Pb}^2\ddot{Pb}$; man hat sie aber auch im krystallisirten

Zustande beobachtet, und dann war sie $= \dot{P}b^3 \ddot{P}b$. Beim Erhitzen entwickelt sie Sauerstoff, und wird zu Oxyd; Salpetersäure zersetzt sie, löst Bleioxyd auf, und scheidet Superoxyd ab.

Schwefelblei. Die wichtigste Verbindung beider Körper ist das Bleisulfuret, aus 1 At. Blei und 1 At. Schwefel zusammengesetzt, Pb S oder $\acute{P}b$, = 86,57 Blei und 13,43 Schwefel. Diese Verbindung bildet das verbreitetste Bleierz, den Bleiglanz, welcher in Formen des regulären Systems krystallisirt, findet sich bei Schmelzprozessen, namentlich des Bleis, als Sublimat in den Oefen, oft schön krystallisirt, und kann durch Zusammenschmelzen ihrer Bestandtheile oder durch Fällung einer Bleiauflösung mittelst Schwefelwasserstoffgas dargestellt werden. Das letztere ist ein schwarzes Pulver, während der Bleiglanz und überhaupt die auf trocknem Wege gebildete Substanz grau und blättrig erscheint.

Für die Theorie der Bleischmelzprozesse ist das Verhalten des Bleiglanzes in höheren Temperaturen wichtig.

Der Bleiglanz schmilzt schwerer als Blei, und fliesst durch irdene Schmelztiegel hindurch. Er ist flüchtiger als das Metall; aber wenn man ihn in verschlossenen Gefässen bis zu diesem Grade erhitzt, so enthält der Rückstand mehr Blei und weniger Schwefel in Folge einer Bildung von Subsulfuret. Nach Berthier verliert er in einem bedeckten Kohlentiegel innerhalb einer Stunde je nach der Temperatur 40 bis 75 p. C. Nach Fournet verwandelt er sich im Kohlentiegel in eine Masse, welche oberhalb aus unverändertem Bleiglanz, zu unterst aus Bleisubsulfuret besteht.

Dieses Subsulfuret (Halbsulfuret), Pb^2 S, welches man durch Zusammenschmelzen von gleichen Aeq. Blei und Bleiglanz (21,6 Th. von jenem auf 25 Th. von diesem) erhält, ist eine dunkelgraue krystallinischblättrige Masse, etwas biegsam, die in starker Glühhitze erweicht, und in Sulfuret und metallisches Blei zerfällt.

Wird Bleiglanz geröstet d. h. bei Zutritt der Luft erhitzt, so entwickelt sich schweflige Säure, und es entsteht ein Gemenge von Bleioxyd und schwefelsaurem Bleioxyd.

Wenn Schwefelblei (Bleiglanz) und **Bleioxyd** (Bleiglätte) in dem Verhältniss von 1 At. des ersteren und 2 At. des letzteren zusammen zum Weissglühen erhitzt werden, so erfolgt eine vollständige gegenseitige Zersetzung, und die Produkte sind metallisches Blei und schweflige Säure. $PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2$. Dieses Verhalten beider Körper ist zum Theil die Grundlage der Bleigewinnung durch Verschmelzen von Bleiglanz in Flammöfen. Es ist klar, dass bei einem grösseren Verhältniss des Schwefelbleis neben dem metallischen Blei stets Subsulfuret entstehen wird, und zwar eine um so grössere Menge, je grösser die Quantität des Schwefelbleis ist.

Wird Schwefelblei (Bleiglanz) mit schwefelsaurem Bleioxyd in dem Verhältniss von je 1 At. bis zum starken Rothglühen erhitzt, so erfolgt gleichfalls eine gegenseitige Zersetzung zu metallischem Blei und schwefliger Säure. $PbS + (PbO + SO^3) = 2Pb + 2SO^2$. Auch dieser Vorgang liegt zum Theil der Gewinnung des Bleis in Flammöfen zum Grunde.

Es ist nämlich nach dem bis jetzt Angeführten klar, dass beim Rösten des Bleiglanzes, wenn dessen Verwandlung in Bleioxyd und schwefelsaures Bleioxyd einen gewissen Punkt erreicht hat, und alsdann die gegenseitige Wirkung beider Körper auf den noch nicht oxydirten Theil des Bleiglanzes durch verstärkte Hitze herbeigeführt wird, metallisches Blei erhalten werden muss. Ebenso aber ergiebt sich, dass neben diesem eine um so grössere Menge des Subsulfurets sich bilden muss, je grösser der noch nicht durch Rösten oxydirte Theil des Bleiglanzes ist.

Schwefelsaures Bleioxyd wird in der Glühhitze durch Kohle reducirt. In schwacher Rothglühhitze entsteht Schwefelblei unter Entwicklung von Kohlensäure, während ein Theil des schwefelsauren Bleioxyds unzersetzt bleibt. Wird daher das Ganze stark geglüht, so reagirt das entstandene Schwefelblei auf diesen Theil, und es resultirt metallisches Blei. Auch dieser Vorgang kommt bei der Behandlung des Bleiglanzes im Flammofen in Betracht.

Berthier hat gezeigt, dass der Bleiglanz auch durch eine Menge anderer Metalloxyde in der Hitze zersetzt wird. Stets

bildet sich schweflige Säure, aber das Resultat ist im übrigen von der Temperatur und dem Mengenverhältniss der Stoffe abhängig. Die Alkalien und die alkalischen Erden, z. B. Kalk, zersetzen ihn gleichfalls, indem Blei reducirt wird, und ein Schwefelmetall und ein schwefelsaures Salz entstehen. Ein gleichzeitiger Zusatz von Kohle hindert natürlich die Bildung dieses letzteren, beschleunigt aber die Zersetzung.

Das Schwefelblei (Bleiglanz) wird auch durch Metalle, insbesondere durch Eisen leicht zersetzt, indem Schwefeleisen und metallisches Blei entstehen. Schmilzt man beide Körper in dem Verhältniss von je 1 At. zusammen, so erhält man nach Berthier aus reinem Bleiglanz nur 72 bis 79 p. C. Blei, indem sich ein Theil Bleiglanz verflüchtigt, ein anderer wohl mit dem Schwefeleisen in Verbindung tritt. Nach Fournet geben 2 At. Bleiglanz und 1 At. Eisen einen aus FeS + PbS zusammengesetzten Stein, und metallisches Blei, von dem ein grosser Theil von der porösen Masse des Steins zurückgehalten wird; umgekehrt 1 At. Bleiglanz und 2 At. Eisen dieselbe Menge Blei neben einem aus FeS und Fe oder aus Fe^2S bestehenden Stein.

Die Zersetzung des Bleiglanzes durch metallisches Eisen ist das Wesen der sogenannten Niederschlagsarbeit.

Bleierze.

Die am meisten verbreiteten bleihaltigen Mineralien, welche zur Gewinnung des Metalls dienen, sind theils oxydirte theils Schwefelverbindungen, jedoch ist unter ihnen der Bleiglanz von so überwiegender Wichtigkeit, dass alle übrigen gegen ihn verschwinden, und nirgends für sich allein zur Bleigewinnung benutzt werden.

A. Oxydirte Verbindungen (sekundäre Bildungen durch Oxydation von Bleiglanz):

1) Weissbleierz, neutrales kohlensaures Bleioxyd, $\dot{P}b\ddot{C}$. Metallgehalt = 77,52 p. C.

2) Bleivitriol, neutrales schwefelsaures Bleioxyd, $\dot{P}b\dddot{S}$. Metallgehalt = 68,28 p. C.

3) Grün- und Braunbleierze (Pyromorphit, Mimetesit, Hedyphan etc.), eine Verbindung von 3 At. phosphorsaurem

Bleioxyd und 1 At. Chlorblei, $PbCl + 3 Pb^3 \dddot{P}$, worin aber oft ein Theil der Phosphorsäure durch Arseniksäure, des Bleioxyds durch Kalkerde, und des Chlors durch Fluor ersetzt ist. Analog dem Apatit zusammengesetzt, und mit ihm isomorph. Metallgehalt nach obiger Formel = 76,28 p. C.

B. Schwefelverbindungen:

1) Bleiglanz, Bleisulfuret, $\acute{P}b$, in der Regel das isomorphe Schwefelsilber enthaltend, auch kleine Mengen Schwefeleisen; Metallgehalt = 86,57 p. C. Auf Gängen der Thonschieferformation mit Kupferkies, Schwefelkies, Blende, Quarz, Kalkspath, Spatheisenstein etc.; auch lagerartig und nesterweise in Sandsteinen und Kalksteinen der sedimentären Schichten.

2) Bournonit, ein Schwefeldoppelsalz aus Schwefelantimonblei und Schwefelantimonkupfer bestehend, $\acute{C}u^3 \acute{\acute{\acute{S}}}b + 2\acute{P}b^3 \acute{\acute{\acute{S}}}b$ oder $(\acute{C}u, \acute{P}b)^3 \acute{\acute{\acute{S}}}b$. Auf Gängen der Uebergangsformation; Metallgehalt = 41,77 p. C. Blei und 12,76 p. C. Kupfer. Ist also zugleich ein Kupfererz.

Ausserdem kommt Blei vor: im Tellurblei (Blättererz), Selenblei, Cuproplumbit, Nadelerz, Zinckenit, Plagionit, Jamesonit, Heteromorphit (Federerz), Boulangerit, Geokronit, Kobellit, Schilfglaserz, Weissgültigerz, der natürlichen Mennige, Mendipit, Cotunnit, Bleihornerz, Plumbocalcit, Bleiarragonit, Zinkbleispath, Wolframbleierz, Gelbbleierz, Vanadinbleierz, Rothbleierz, Vauquelinit, Melanochroit, antimonsaurem Bleioxyd, Bleigummi, Nussierit, Kupferbleivitriol, Lanarkit, Leadhillit, Caledonit u. s. w.

Metallurgische Behandlung des Bleiglanzes.

Das Verschmelzen des Bleiglanzes erfolgt theils in Schacht- theils in Flammöfen, und ist in den meisten Fällen mit der Gewinnung des Silbers oder des Silbers und Kupfers verbunden, da der Bleiglanz fast stets silberhaltig ist, und mit Kupfererzen zusammen vorkommt.

I. Verschmelzen des Bleiglanzes in Flammöfen.

Nach dem, was im Vorigen über das Verhalten des Bleiglanzes beim Rösten und Schmelzen gesagt wurde, bleibt über

den Hergang im Flammofen nichts hinzuzufügen übrig. Die ganze Arbeit besteht aus zwei Hälften; in der ersten erfolgt bei nicht zu hoher Temperatur die Bildung der Oxydationsprodukte, des Bleioxyds und des schwefelsauren Bleioxyds; in der zweiten wird durch verstärkte Hitze die Wirkung derselben auf den noch unzersetzten Bleiglanz herbeigeführt, und metallisches Blei erhalten. Diese beiden Theile des Prozesses müssen als Röstperiode und Schmelzperiode unterschieden werden.

Eine wesentliche Bedingung für diese Methode ist die Reinheit des Erzes, welches weder andere Erze, noch Kieselsäure oder Silikate enthalten darf, weil dann eine Bildung von Bleioxydsilikat, d. h. eine Verschlackung des Bleis eintreten würde. Da nun diese Bedingung sich nicht in aller Strenge erfüllen lässt, so wird jener Erfolg bis zu einem gewissen Grade stets eintreten, es werden bleireiche Schlacken sich bilden, welche man in Schachtöfen zu Gute zu machen pflegt

Je nach der Construktion der Oefen erleidet die Arbeit einige Modificationen.

Flammöfen mit geneigtem Heerde. Sie sind in Bleiberg (Kärnthen), Graubündten, Nassau, Spanien u. s. w. üblich. Die Heerdsohle ist nach einer Richtung hin geneigt, damit das ausschmelzende Blei fortdauernd in einen Sumpf abfliessen kann; sie besteht zu oberst aus Schlacken. Die Schliche werden in Quantitäten von $1\frac{1}{2}$ — 3 Ctrn. auf dem Heerde ausgebreitet, und unter öfterem Wenden bei möglichst gleichförmiger Hitze röstet. Nach 6 bis 7 Stunden, nachdem schon ein Theil des Bleis ausgeflossen ist, verstärkt man das Feuer, bringt Kohlen auf die Masse, welche man auf einem Punkte zusammenhäuft, und rührt sie nach einer halben Stunde durch, wobei eine neue Quantität Blei abfliesst. Diese Operation heisst das Pressen; sie wird mit den Rückständen noch öfter wiederholt, und dauert bei steigender Hitze 3 bis 4 Stunden. Die auf dem Heerde bleibenden Rückstände, welche noch Bleiglanz und Subsulfuret enthalten, werden gepocht, zu Schlich gezogen, und mit Kohle verschmolzen; sie geben Krätzblei.

Da bei dieser Arbeit die Röstperiode ziemlich lange dauert, mithin viel Bleioxyd und schwefelsaures Bleioxyd sich bilden,

so ist der Zusatz von Kohle nach dem früher Gesagten nothwendig.

Der Bleiverlust, durch Verflüchtigung und Verschlackung, soll 10 bis 12 p. C. vom Bleigehalt der Erze ausmachen, und steigt um so höher, je ärmer die Erze sind. Dennoch giebt diese Methode bei ihrer Einfachheit aus reinem Bleiglanz ein sehr gutes Produkt. (Villacher Blei von den Hütten zu Bleiberg) *).

Flammöfen mit vertieftem Heerde sind besonders in England im Gebrauch, auch zu Poullaouen in der Bretagne, zu Pezey in Savoyen. Der tiefste Punkt des Heerdes liegt in der Mitte, und ein Abstichkanal führt das Blei in einen vor dem Ofen befindlichen Sumpf oder Tiegel. Die Heerdsohle besteht aus erweichten und festgeschlagenen Bleischlacken. 16 Ctr. Bleiglanzschlich werden dann eingetragen, gleichmässig ausgebreitet, und nach Verschliessen der Thüren langsam erhitzt. Nach 2 Stunden öffnet man dieselben, wendet das Erz, vermindert den Zug wiederum, giebt stärkere Hitze, lässt etwas Luft hinzutreten, und versetzt jenes in einen teigigen Zustand. Nach einer Stunde giebt man etwas Flussspath auf, und bringt die Masse zum Schmelzen, worauf man die obersten Schlacken ablässt. Diese sind weiss oder grau, emailartig, und werden nicht benutzt, obwohl sie nach Berthier eine nicht unbeträchtliche Menge Blei enthalten.

Hierauf wirft man zerkleinerte Koaks auf die im Heerde befindliche reichere Schlacke, wodurch sie erstarrt, und das Blei aus der Stichöffnung abgelassen wird. Die auf dem Heerd bleibende Schlacke zieht man heraus, bringt aber die mit dem Blei zugleich ausgeflossene, welche grösstentheils aus Subsulfuret besteht, indem man sie mittelst einer durchlöcherten Schaufel von dem Metall abhebt, wieder in den Ofen, wobei sie noch viel Blei liefert, welches fortdauernd abfliesst. Die Rückstände sammt den reicheren Schlacken werden in Krummöfen mit Koaks verschmolzen.

An manchen Orten (Wales, Yorkshire) röstet man 20 Ctr.

---

*) Boulanger über die Schmelzprozesse zu Bleiberg; in den Ann. des Mines III. Sér., T. VII. p. 167. Phillips ebendas. 1845 Lief. 5. (Bergwerksfrd. Bd. 11. S. 161).

Erz schon innerhalb 5 Stunden, weil man hier schon während der Arbeit die Schlacken der vorhergehenden mit aufgiebt. Man soll hier von 100 Th. Blei im Bleiglanz etwas über 91 p. C. ausbringen, und auf 20 Ctr. Schlich 10 Ctr. Steinkohlen verbrauchen.

Da die Röstperiode bei dieser Art Oefen nicht so lange dauert, wie bei den ersten mit beständigem Bleiabfluss, so erzeugt sich auch viel mehr Subsulfuret, welches zum Theil durch die Hitze an und für sich in Metall und Sulfuret zerlegt wird *).

Berthier fand in den Schlacken der Bleiflammöfen ausser Kieselsäure und Eisenoxydul oft viel Zinkoxyd, Bleioxyd (bis 39 p. C.), Schwefelblei (bis 17 p. C.), schwefelsaures Bleioxyd (in den englischen) 9—30 p. C., schwefelsauren Baryt, Kalk und Fluorcalcium.

II. Verschmelzen des Bleiglanzes in Schachtöfen.

Dieses Verfahren ist wesentlich zweifacher Art: 1. die Zersetzung des ungerösteten Bleiglanzes durch metallisches Eisen oder die Niederschlagsarbeit; oder 2. die Verschmelzung des gerösteten Bleiglanzes.

1. Die Niederschlagsarbeit.

Da die Theorie dieses Prozesses schon S. 168 erörtert wurde, mögen hier einige specielle Beispiele dieser Methode folgen.

a. Verschmelzen silberhaltigen Bleiglanzes auf der Friedrichshütte bei Tarnowitz in Oberschlesien.

Es ist ein ziemlich silberarmer Bleiglanz, welcher im Juradolomit bricht. Man unterscheidet Stuferze, welche 65—70, und durch nasse Aufbereitung gewonnene Schliche, welche 35—50 Pfund Blei im Centner enthalten, und verschmilzt jede für sich. Das Brennmaterial sind Koaks.

---

*) Vgl. mehre Aufsätze, z. B. von Coste und Perdonnet in den Ann. des Mines, I. Sér. T. XII. II. Sér. T. VII.

Das Erzschmelzen erfolgt in Krummöfen, die von der Form bis zur Gicht nur etwas über 3 Fuss, im Ganzen $4\frac{1}{2}$ Fuss hoch sind, bei 18 Zoll Breite und 3 Fuss Tiefe. Die Form liegt 15 Zoll über der Sohle. 100 Ctr. Erz werden mit 12—14 Ctr. zerklopftem oder granulirtem Roheisen, 36 Ctr. Bleischlacken und 12 Ctr. Eisenfrischschlacken beschickt. Man erhält beim Verschmelzen dieses Quantums in 16—17 Stunden 66 Ctr. metallisches Blei, welches im Centner $\frac{3}{4}$ bis $2\frac{1}{4}$ Loth Silber enthält, und zur Treibarbeit kommt; 24—25 Ctr. Bleistein, welcher ausser Schwefeleisen auch Schwefelblei (7—8 p.C. Blei) enthält, und 36—40 Ctr. Bleischlacken, d. h. Silikate von Eisenoxydul u. s. w., von denen ein Theil über die Halde gestürzt, ein anderer, 27—28 Ctr., als unreine Schlacke, welche $\frac{1}{2}$—3 p.C. Blei enthält weiter benutzt wird. Ausserdem fallen 4—5 Ctr. Gekrätz (Schur, Ofenbruch etc.). Da Stein, Schlacken und Gekrätz bei ihrer ferneren Bearbeitung noch $1\frac{1}{4}$ Ctr. Blei (Werkblei) liefern, so beträgt die Gesammtmenge desselben $67\frac{1}{4}$ Ctr., oder bei sehr reinen Erzen fast 70 Ctr., so dass der Bleiverlust 10—12 p.C. von dem Gehalt der Erze ausmacht.

Das Blei wird, wenn der Silbergehalt wenigstens $\frac{5}{8}$ Loth im Centner beträgt, der Treibarbeit unterworfen, sonst aber in Muldenform gegossen und in den Handel gebracht.

Das Schlichschmelzen erfolgt in Schachtöfen (Hohöfen) von $16\frac{1}{2}$ Fuss Höhe, indem die Beschickung aus 100 Ctr. Schlich, 32 Ctr. Bleistein vom Erzschmelzen, 8—10 Ctr. Roheisen, 12—15 Ctr. Gekrätz, 24 Ctr. Eisenfrischschlacke und 100—120 Ctr. Schlacken vom früheren Schlichschmelzen besteht. Bei stärkerer Hitze und in 40 Stunden ist dieses Quantum verschmolzen und man erhält daraus 30—40 Ctr. Blei, mit einem Silbergehalt von 2 bis 3 Loth, Stein, welcher fast nur Schwefeleisen ist und auf die Halde kommt, und Schlakken nebst Gekrätz.

Die Abgänge (Gekrätz) nebst den Schlacken, welche bei der Reduktion der Glätte fallen, übergiebt man einem Schlackenschmelzen in den zuletzt erwähnten Oefen, indem man sie mit Roheisen und Eisenfrischschlacke beschickt. Sie liefern noch 3 p.C. Werkblei.

b. Verschmelzen der silber- und kupferhaltigen Bleierze des Oberharzes.

Die Erze aus den Gruben des Klausthaler und Zellerfelder Reviers werden auf drei Hütten, der Frankenscharner, Altenauer und Lautenthaler, verschmolzen. Die erste, welche 6 Hohöfen, 3 Krummöfen, 3 Treiböfen, 1 Frischofen und 1 Saigerheerd besitzt, erhält fast sämmtliche Erze vom Rosenhöfer und den grössten Theil derer vom Burgstädter Zuge; die Altenauer Hütte verschmilzt die vom oberen Burgstädter Zuge, von der Grube Juliane Sophie, so wie die reinen Kupferkiese der Klausthaler Gruben. Die Lautenthaler Hütte verarbeitet die Erze dieses Reviers, der Bockswiese und des Stuffenthaler Zuges.

Das Haupterz ist silberhaltiger Bleiglanz, welcher auf zum Theil sehr mächtigen Gängen der Thonschiefer- und Grauwackenbildung vorkommt, und von dem begleitenden Kupferkies durch Handscheidung möglichst getrennt wird. Er ist von Fahlerz, Bournonit, Zinkblende etc. begleitet, während Quarz, Kalkspath, Schwerspath die vorzüglichsten Gangarten sind.

Der Silber- und Bleigehalt der Schliche ist begreiflicherweise sehr verschieden, indem sie im Centner 66—78 Pfd. Blei und 2—9 Loth Silber enthalten. Die reichsten sind:

an Silber: die von Bergwerkswohlfahrt mit 9 Loth Silber und 66 Pfund Blei;

an Blei: die von Eleonore, mit 6 Loth Silber und 78 Pfd. Blei.

Die ärmsten sind:

an Silber: die von: Neuer St. Joachim, Juliane Sophie, Lautenthals Glück, mit 2—2¼ Loth Silber und 72—78 Pfd. Blei;

an Blei: die von Bergwerkswohlfahrt.

Ganz abgesondert von diesem Distrikt des Oberharzes liegen die Gruben und die Hütte von Andreasberg. Hier kommen ausser silberhaltigem Bleiglanz eigentliche Silbererze (Rothgültigerz, Antimonsilber, gediegen Silber u. s. w.), so wie Kupfer Nickel Antimon und Arsenik enthaltende Erze vor, die den Prozess complicirt machen.

Das Folgende ist ein Abriss der Schmelzprocesse, wie sie z. B. auf der Frankenscharner Hütte bei Klausthal, der grössten von allen, ausgeführt werden.

Die Erzschliche werden in Hohöfen mit Eisen der Niederschlagsarbeit unterworfen, das Schlichschmelzen. Der dabei fallende Stein wird geröstet und sodann in Krummöfen mit Eisen geschmolzen, das Steinschmelzen; und diese Operation wird so oft wiederholt, bis man neben dem jedesmal fallenden metallischen silberhaltigen Blei (Werkblei) zuletzt einen Stein erhält, in welchem sich das Kupfer concentrirt findet, das auf der Altenauer Hütte auf silberhaltiges Schwarzkupfer bearbeitet wird, welches man der Saigerung unterwirft. Das ganze zu verhüttende Material theilt man in zwölf Abschnitte, um Uebersichtlichkeit und einen fortlaufenden gleichförmigen Betrieb zu erhalten. Es sind sieben Vierteljahre erforderlich, um alles Silber und Blei aus einem solchen gegebenen Erzquantum vollständig auszubringen. Der von den zwölf Schlichabschnitten fallende Stein wird in vier Steinabschnitte ersten Durchstechens (Verschmelzens) vertheilt; der von diesen fallende Stein wieder in zwei Steinabschnitte zweiten Durchstechens, und der hierbei fallende endlich bildet einen Steinabschnitt dritten und vierten Durchstechens.

Die Arbeiten sind ausser dem Schlichschmelzen, Steinrösten, Steinschmelzen das Rauch- und Krätzschlichschmelzen, so wie Nebenarbeiten, welche im Zugutemachen des Probirschlichs, des Münzgekrätzes, dem Abtreiben des Bleis und dem Frischen der Glätte bestehen.

Das Schlichschmelzen erfolgt in zwei einförmigen und drei zweiförmigen Hohöfen. Dieselben haben vom Sohlstein bis zur Aufgebemauer 22 Fuss Höhe; die Formen liegen 18 Zoll über jenem; die grösste Weite des Ofenschachts beträgt 3 Fuss 8 Zoll, die über der Form 3 Fuss; unten viereckig, ist der Schacht an der Gicht rund, welche mit Flugstaubkammern in Verbindung steht. Es sind Sumpföfen mit offener Brust und Stichheerd. Sie werden mit Holzkohlen betrieben. Die Beschickung besteht aus 30 Ctr. gemischten Schlichen, 4 bis $4\frac{1}{2}$ Ctr. granulirtem Roheisen, 4 — 6 Ctr. Heerd, 2 Ctr. Abstrich *) und 36 bis 40 Ctr. Steinschlacken. Sie wird abwechselnd mit den Kohlen (gichtenweise) aufgegeben, und das

*) Dies sind wesentlich aus Bleioxyd bestehende Nebenprodukte der Treibarbeit.

Schmelzen so geleitet, dass sich um die Form herum ein 8 bis 10 Zoll langer Kanal von erstarrter Schlacke, die Nase, bildet. Die Gicht ist dunkel, wobei die Oxydation des Eisens, die Menge des Flugstaubs und Bleirauchs viel geringer sind, als wenn das Schmelzen mit heller Gicht betrieben wird. Hatte man Steinschlacken (Schlacken vom Steindurchstechen) der Beschickung zugeschlagen, so erhält man letztere leichtflüssiger, als sie es bei Zusatz von Schlichschlacken ist. Das angegebene Quantum ist in 16 — 18 Stunden durchgesetzt (verschmolzen), und liefert auf je 100 Ctr. Blei der Schliche 106 Ctr. Werke (silberhaltiges Blei), welche 4 bis $4\frac{1}{2}$ Loth Silber im Ctr. enthalten; 70 Ctr. Stein, d. h. eine Verbindung von Schwefel, Eisen und Blei, welcher 32 ℔ Blei und $1\frac{1}{2}$ — 2 Lth. Silber enthält, und Schlacken (Schlichschlacken).

Die Werke werden der Treibarbeit übergeben (s. Silber); der Stein wird geröstet; die Schlacken werden beim Verschmelzen des gerösteten Steins benutzt.

Die Bleisteine des Oberharzes sind von Brüel und Bodemann näher untersucht worden *). Sie sind interessant dadurch, dass sie zum Theil krystallisirt erhalten werden. Die Krystalle sind nach G. Rose Würfel, die mit den Ecken aufgewachsen sind, und sich in paralleler Stellung zu grösseren Aggregaten vereinigen. Sie sind parallel den Würfelflächen sehr vollkommen spaltbar. Ihre Farbe ist bleigrau, doch laufen sie bald mit der des Magnetkieses an.

Folgendes sind die Resultate der erwähnten Untersuchung **) und einer in meinem Laboratorio ausgeführten Analyse eines krystallisirten Steins vom Schlichsteinschmelzen, der der Analogie wegen hier stehen mag.

1. Krystallisirter Bleistein von der Klausthaler Hütte. Brüel.

2. Bleistein in grossen Krystallen von der Lautenthaler Hütte. Bodemann.

3. Krystallisirter B. von dort. Brüel.

4. Desgl. von dort. Bodemann.

5. Derber von dem Stücke, woran der krystallisirte No. 4. sass. Derselbe.

---

*) Poggend. Ann. Bd. 54. S. 271.

**) Die Angaben in Bezug auf das Eisen sind nach dem neueren Abg. corrigirt.

6. Krystallisirter Bl. von Klausthaler Hütte; sp. G. = 6,11. Joy.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Schwefel	15,338	17,27	16,402	18,92	19,33	16,12
Blei	73,346	65,78	60,690	59,33	53,31	52,27
Eisen	9,905	13,15	20,550	19,79	21,77	28,32
Kupfer	0,396	1,15	0,487	1,10	0,23	1,42
Zink	0,198	0,67	0,550	0,17	2,25	1,56 *)
Antimon	0,397	0,18	0,362	0,13	0,38	0,31
Silber	0,116	—	0,110	—	—	—
	99,896	98,20	99,151	99,44	97,26	100.

Die krystallisirten Bleisteine haben mithin einen sehr wechselnden Blei- und Eisengehalt. Nimmt man an, dass das Blei als $\acute{Pb}$, das Eisen als $\acute{Fe}$, das Kupfer als $\acute{Cu}$, das Zink als $\acute{Zn}$, und das Antimon als $\overset{'''}{Sb}$ vorhanden sind, so erfordern die Metalle folgende Schwefelmengen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Blei	11,39	10,20	9,43	9,22	8,26	8,11
Eisen	5,66	7,53	11,77	11,33	12,47	16,03
Kupfer	0,10	0,29	0,12	0,28	0,06	0,38
Zink	0,09	0,33	0,27	0,08	1,12	0,78
Antimon	0,15	0,07	0,14	0,05	0,14	0,12
	17,41	18,42	21,73	20,96	22,07	25,42

Wie sich hieraus ergiebt, enthalten sie ohne Ausnahme weniger Schwefel als sie enthalten müssten, wenn $\acute{Pb}$ und $\acute{Fe}$, ihre Bestandtheile wären. Es entsteht daher zunächst die Frage, ob sie **Bleisubsulfuret**, $\acute{Pb}$, enthalten, dessen Entstehung sich aus der Einwirkung von Bleiglanz auf Eisen leicht erklären liesse. Berechnet man die angeführten Analysen, so bleibt für das Eisen an Schwefel übrig:

in	1.	2.	3.	4.	5.	6.
	9,31	11,48	11,19	13,90	13,87	11,78

Die Aeq. von Eisen und Schwefel würden folgende sein:

1. $2{,}83 : 4{,}63 = 1 : 1{,}64 = 3 : 5 = \acute{Fe}^2 \overset{'''}{Fe}^5$
2. $3{,}76 : 5{,}70 = 1 : 1{,}5 = \overset{'''}{Fe}$
3. $5{,}87 : 5{,}50 = 1 : 1 = \acute{Fe}$

*) Mit Nickel und Kobalt.

4\. $5{,}65 : 6{,}90 = 1 : 1{,}22 = \overset{|}{F}e^{3}\overset{'''}{F}e$

5\. $6{,}2 : 6{,}9 = 1 : 1{,}1 = \overset{'}{F}e$

6\. $8{,}0 : 5{,}86 = 1 : 0{,}73 = \overset{'}{F}e^{2}\overset{'}{F}e$

Die Bleisteine wären demnach Verbindungen von Pb mit $\overset{|}{F}e$, oder mit $\overset{'''}{F}e$ oder mit beiden, oder von Sulfuret und Halbsulfuret, was einerseits ihrer krystallinischen Beschaffenheit, andererseits ihrer Bildung widerspricht, da das Sesquisulfuret in höherer Temperatur sich zersetzt.

Es scheint daher, dass das Blei jedenfalls als Sulfuret in ihnen enthalten ist. Unter dieser Annahme bleibt für das Eisen an Schwefel:

in	1.	2.	3.	4.	5.	6.
	3,61	6,38	4,1	9,29	9,78	6,79

Oder die Aeq. von Eisen und Schwefel stehen in dem Verhältniss von:

1\. $= 2{,}88 : 1{,}80 = 1{,}6 : 1 = 8 : 5 = \overset{'}{F}e^{2}\overset{|}{F}e^{3}$

2\. $= 3{,}76 : 3{,}17 = 1{,}2 : 1 = 5 : 4 = \overset{'}{F}e^{3}\overset{'}{F}e$

3\. $= 5{,}87 : 2{,}04 = 2{,}9 : 1 = 3 : 1 = \overset{'}{F}e + Fe^{4}S$

4\. $= 5{,}65 : 4{,}60 = 1{,}2 : 1 = 5 : 4 =$ No. 2.

5\. $= 6{,}20 : 4{,}84 = 1{,}3 : 1 = 4 : 3 = \overset{'}{F}e^{2}\overset{'}{F}e$

6\. $= 8{,}0 : 3{,}35 = 2{,}4 : 1 = 12 : 5 = \overset{'}{F}e$

Es ist wohl am richtigsten, alle diese Steine als $\overset{'}{R}S$ zu betrachten, da (mit Ausnahme von No. 3, welches vielleicht nicht ganz richtig ist) die Aeq. der Metalle und des Schwefels sich verhalten in:

1\. $= 1{,}15 : 1$

2\. $= 1{,}06 : 1$

4\. $= 1{,}1 : 1$

5\. $= 1{,}1 : 1$

Wahrscheinlich enthalten sie etwas $\overset{'}{F}e$ oder $\overset{'}{P}b$, oder beide gleichzeitig. Ihre Krystallform ist die des später zu beschreibenden Kupferrohsteins, welcher $= \overset{'}{F}e\,\overset{'}{C}u$ ist. Da nun die Sulfurete von Eisen, Blei und Kupfer (Zink und Silber) ohne Zweifel isomorph sind, so können ihre relativen Mengen sehr wechseln. So würde, abgesehen von den kleinen Mengen der übrigen Schwefelmetalle, der specielle Ausdruck sein:

für	1	$\acute{F}e\ \acute{P}b^2$
	2	$\acute{F}e^3\ \acute{P}b^4$
	3	$\acute{F}e^5\ \acute{P}b^4$
	4	$\acute{F}e^6\ \acute{P}b^5$
	5	$\acute{F}e^3\ \acute{P}b^2$

Nur No. 6, in welchem die Metalle und der Schwefel in dem Verhältniss von 1,₆ : 1 stehen, deutet auf eine Verbindung $\acute{F}e\ \acute{P}b$. Möglicherweise sind $\acute{F}e$ und $\acute{F}e$ isomorph in allen diesen Verbindungen. Wie schon bemerkt, war dieser Stein beim Steindurchstechen gefallen.

Das Antimon muss man in den Steinen als $\dddot{S}b$, und dies mit $\acute{F}e$ und $\acute{P}b$ in Verbindung sich denken.

Die Schlacken (Schlichschlacken) sind schwarz, glänzend, von ebenem oder flachmuschligem Bruch. Ihre Zusammensetzung zeigen folgende Analysen:

1. Von gutem Ofengange, von Klausthaler Hütte im J. 1840. Bodemann.

2. Ebensolche von dort. Spec. Gew. = 3,538. Von mir untersucht.

	1.	2.
Kieselsäure	48,80	45,00
Thonerde	4,62	4,62
Eisenoxydul	36,00	35,83
Kalkerde	3,26	6,31
Talkerde	1,24	0,75
Bleioxyd	5,30	7,80
Antimonoxyd	—	0,50
	99,22	100,81

Der Sauerstoff der sämmtlichen Basen und der Kieselsäure verhält sich in 1. = 11,94 : 25,38; in 2. = 12,55 : 23,38; d. h. fast = 1 : 2. Diese Schlacken sind mithin Bisilikate.

Das Rösten des Steins, dessen Menge jährlich 35—36000 Ctr. beträgt, geschieht, nachdem er in faustgrosse Stücke zerschlagen worden, in Haufen von 1000—1400 Ctrn. unter eigenen Rösthäusern. Er erhält 3—4 Feuer, liegt im ersten 3—4 Wochen, im zweiten 14 Tage, im dritten und vierten

noch kürzere Zeit. Er wird dadurch bläulichgrau, erdig und porös.

Das Steinschmelzen (Schlichsteinschmelzen, Steindurchstechen.) Der geröstete Stein wird, auf eine Schicht = 92 Ctr. mit 30 Ctr. Schlichschlacken, 1 Ctr. Roheisen, 4—5 Ctr. Heerd, 2 Ctr. Abstrich und 2 Ctr. Glättfrischschlacken beschickt, und mit Koaks und Tannenzapfen in Krummöfen verschmolzen. Diese letzteren sind einförmig, vom Sohlstein an 5 Fuss hoch, an der Formwand 14 Zoll, an der Vorwand 12 Zoll, und im Maximum an jener 20 Zoll weit. Innerhalb 24 Stunden werden $2\frac{1}{2}$ Steinschicht durchgesetzt, und jede derselben liefert 12 Ctr. Werke, 8 Ctr. Stein (vom ersten Durchstechen, und Steinschlacken.

Der so erhaltene Stein vom ersten Durchstechen wird wie der Schlichstein geröstet, und zwar in kürzerer Zeit und in Haufen von 6—700 Ctr. Alsdann wird er ganz so wie der geröstete Schlichstein verschmolzen, und liefert auf jede Schicht 11 Ctr. Werke und 8 Ctr. Stein vom zweiten Durchstechen. Dieser wird noch zweimal in ganz gleicher Art behandelt, und giebt zusammen 13 Ctr. Werke und 18 Ctr. Stein vom dritten und vierten Durchstechen. Nur bei dem letzten Durchstechen lässt man die bleiischen Zuschläge weg, und erhält einen Stein, in welchem sich das Kupfer concentrirt hat, den Kupferstein, der auf der Altenauer Hütte auf Schwarzkupfer verarbeitet wird.

Die bei diesen Arbeiten fallenden Schlacken haben das Ansehen der Schlichschlacke, doch sind sie zuweilen deutlich krystallinisch. Eine Probe von Schlichsteinschlacke*), die von Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird, gab bei der Analyse:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	39,79		20,68
Eisenoxydul	46,44	10,31	
Bleioxyd	9,17	0,66	11,57
Kalkerde	2,12	0,60	
Kleine Mengen Thonerde, Schwefel etc.	nicht bestimmt.		
	97,52		

*) In meinem Laboratorio untersucht.

Sie war mithin im Wesentlichen ein Bisilikat.

Eine andere Probe einer Steinschlacke vom ersten Durchstechen enthielt nach Bodemann:

Kieselsäure	32,34	
Thonerde	5,06	
Eisenoxydul	43,90	
Bleioxyd	10,01	
Kalkerde	2,07	
Manganoxydul	1,20	
Kupferoxydul	0,05	
Kali	0,05	
Schwefeleisen	3,50	(= 1,31 Schwefel)
	98,18 *)	

Sie war hiernach ein Gemenge von Bisilikaten mit etwas Singulosilikaten.

Der Vorgang beim Rösten und Schmelzen des Steins besteht darin, dass bei jenem vorzugsweise ein Theil des Schwefeleisens oxydirt und in Eisenoxyd verwandelt wird, welches beim Schmelzen als Eisenoxydul in die Schlacke geht. Auch das Schwefelblei erleidet zum Theil die schon früher angeführte Zersetzung, zum Theil wird es durch das Eisen zerlegt, und so jedenfalls metallisches Blei erhalten, welches die grösste Menge des Silbers mit sich nimmt. Die bleiischen Zuschläge werden theils durch die Kohle reducirt, theils wirken sie als Bleioxyd auf das Schwefelblei des Steins. Auf diese Weise wird der Stein allmälig ärmer an Blei, und relativ reicher an Kupfer, bis er einen wirklichen Kupferstein darstellt.

Die Raucharbeit, durch welche allein etwa 1000 Mark Silber und 4000 Ctr. Blei und Glätte producirt werden, verarbeitet den Flugstaub, (Hüttenrauch) der im Ctr. etwa 30 ℔ Blei und ¾ Loth Silber enthält, und ein Gemenge von Erzschlich, Blei, Kohle und Asche ist. Er wird mit Wasser angefeuchtet, und mit Schlichen des Krätzpochwerks in dem Verhältniss von 2 : 1 gattirt. Diese letzteren werden durch Pochen und Verwaschen des Ofenbruchs (Schur) dargestellt. Zu 3 Rösten fügt man 28 Karren Schlacke (grösstentheils Schlichschlacke), 6 Ctr, Heerd, 2 Ctr. Abstrich, 16 Ctr. gerö-

*) Ausserdem in 100 ℔. ⅛ — ¼ Lth. Silber.

steten Rauchstein und 6 Ctr. Eisen, und setzt die Beschickung in einem zweiförmigen Hohofen durch, wobei man 24 Ctr. Werke mit einem Silbergehalt von $4\frac{3}{4}$ bis 5 Lth. im Ctr., und 20 Ctr. Stein (mit 32 ℔ Blei im Ctr.) erhält. Der letztere wird geröstet und beim nächsten Schmelzen zugeschlagen.

Die Probenschliche werden zu 100 Ctr. mit 20 Ctr. Heerd, 24 Ctr. Abstrich, 9 Ctr. Eisen und 132 Ctr. Schlacken (zur Hälfte Schlich-, zur Hälfte Steinschlacken) beschickt, über einem Krummofen verschmolzen, und geben 58 Ctr. Werke und 33 Ctr. Stein.

Das Münzgekrätz wird, trocken gepocht, denselben Oefen mit soviel bleiischen Zuschlägen übergeben, dass 1 Ctr. Werke 7 — $7\frac{1}{2}$ Loth Silber enthält. Da hier keine Schwefelmetalle vorhanden sind, so setzt man, um die Oxydation des Bleis zu verhindern, ungerösteten Rauchstein hinzu.

Einen besonderen Theil der Arbeiten bildet das Abtreiben der Werke und das Frischen der Glätte, wovon beim Silber die Rede sein wird.

Aehnlicher Art ist das Verfahren auf den übrigen Hütten des Ober- und Unterharzes. So z. B. auf denen der Ocker, der Frau Marien Saigerhütte etc. Man macht hier den mit Blende, Kupfer- und Schwefelkies gemengten Bleiglanz vom Rammelsberge bei Goslar zu Gute, der zuerst in drei Feuern geröstet wird, worauf man ihn mit geröstetem Stein, bleiischen Vorschlägen und Schlacken verschmilzt. Dabei fallen Werke, welche ein güldisches Silber enthalten, und Bleistein, welcher drei Röstfeuer erhält, und dann so oft als Zuschlag mit den Erzen verschmolzen wird, bis er hinreichend kupferreich erscheint. Dann röstet man ihn, und verschmilzt ihn für sich, wobei er Werkblei und Kupferstein liefert.

Bei dieser letzten Arbeit erzeugt sich aber noch ein besonderes Produkt, die Speise oder Bleispeise, welche sich im Stichheerd zwischen Werkblei und Stein absondert. Nach dem, was S. 20 über die Bildung der Speise im Allgemeinen gesagt ist, entsteht sie in Folge eines Gehalts der Erze an Arsenik, Antimon, Nickel, Kobalt etc. Jordan hat eine Beschreibung und Untersuchung der auf zuletzt genannter Hütte gefallenen Bleispeise mitgetheilt *). Sie ist licht stahlgrau,

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 10. S. 421.

im Silberweisse, im Bruch metallisch glänzend, feinkörnig bis grobblättrig, wie Spiegeleisen. Sie ist spröde, stark magnetisch (besonders die feinkörnige), und hat ein specifisches Gew. = 7,381.

Wenn man sie längere Zeit röstet, und dann durch Schmelzen im Tiegel mit Kohle wieder reducirt, so giebt sie ein kupferhaltiges Werkblei und verändert ihr Ansehen wenig, ist nur grobblättriger, minder magnetisch, spröder, und wiegt 7,744.

	Rohe Bleispeise.	Geröstete u. wieder reducirte B.
Schwefel	7,82	1,87
Arsenik	5,05	14,82
Antimon	3,35	2,95
Eisen	68,03	55,57
Kupfer	5,68	19,82
Nickel	6,52	2,95
Kobalt	1,87	1,90
Blei	0,60	Spur
Silber	0,003	0,035
	98,723	99,915

Das Werkblei erhielt nach Jordan Kobalt u. 1,5 p. C. Kupfer.

Unter gleichen Umständen fällt auf der nahen Sophienhütte eine Speise, welche nach Ahrend enthält:

Schwefel	2,86
Arsenik	12,98
Antimon	5,21
Eisen	5,54
Kupfer	44,56
Nickel	0,71
Kobalt	1,63
Blei	26,11
Silber	0,13
	99,73

Früher röstete und schmolz man diese Speise zu wiederholten Malen, um ihren Kobaltgehalt zu concentriren. Neuerlich hat man sie in Spleissöfen bei Holzfeuer eingeschmolzen; es bildet sich zunächst auf der Oberfläche eine strengflüssige Oxyddecke, nach deren Entfernung eine grünlichschwarze Schlacke entsteht, die zuletzt roth wird, während Schwarzkup-

fer im Heerd bleibt. 200 Ctr. Speise lieferten auf diese Art: 57 Ctr. 90 ℔ Schwarzkupfer, mit 9½ bis 12¼ Lth. Silber im Ctr.; 53 Ctr. 16 ℔ Abzug; 70 Ctr. 88 ℔ grünschwarze, 24 Ctr. 6 ℔ rothe Schlacke, und 22 Ctr. 5 ℔ Heerd. Die Schlakken enthielten 1½ bis 2 p. C.; der Heerd 6 p. C. Kobalt, und beide fast doppelt so viel Nickel. Das Schwarzkupfer wurde granulirt und gesaigert, die übrigen Produkte aber verschmolz man mit etwas Schlackenzuschlägen, und gewann: 1) von 53 Ctr. 16 ℔ Abzug: 11 Ctr. sehr unreinen Kupfersteins, 23 Ctr. neugebildete Speise; 2) von 70 Ctr. 88 ℔ grünschwarzer Schlacke: 16 Ctr. 75 ℔ antimonhaltiges Blei, für den Letterngus brauchbar, und 19 Ctr. Speise; 3) von 25 Ctr. 56 ℔ rother Schlacke: 10 ℔ jenes Bleis und 7 Ctr. 65 ℔ Speise; 4) vom Heerd und dem in No. 1 gefallenen 11 Ctr. Stein 6 Ctr. reinen Kupferstein, 2 Ctr. 70 ℔ Antimonblei und 17 Ctr. Speise.

Nach Ahrend war in diesen neuentstandenen Speisen enthalten:

	aus 1.	2.	3.	4.
Kobalt	2,98	6,09	4,0	4,36
Nickel	0,46	0,86	sehr wenig	0,62

Auf die Weise ist es gelungen, Kupfer und Silber aus der Speise abzuscheiden, und den Kobaltgehalt so zu concentriren, dass das Produkt ein Gegenstand der Verwerthung sein kann *).

Auch auf der Victor-Friedrichshütte im Anhalt-Bernburgischen Theile des Unterharzes, welche die Blei- und Silbererze der Gegend von Harzgerode verschmilzt, bildet sich eine Bleispeise von krystallinischer Beschaffenheit, auf der Oberfläche mit sternförmigen Andeutungen von Krystallen wie auf Scheiben von metallischem Antimon, im Bruch körnig oder blättrig. Sie besteht (nach einem Mittel mehrerer in meinem Laboratorio damit angestellten Versuche) aus:

Schwefel	2,04
Arsenik mit etwas Antimon	29,13

*) S. von Uslar in den Berichten des naturwissenschaftl. Vereins des Harzes vom Jahre 18¾ und 18⅘.

Eisen	51,71
Nickel	48,85
Kobalt	2,89
Kupfer	3,85
Blei	Spuren
	100.

Sie enthält mithin gegen 1 Aeq. Arsenik (und Schwefel) 5 Aeq. von den elektropositiven Metallen, (Fe, Ni, Co, Cu)^5 (As, S), und hat dieselbe Zusammensetzung wie die bei der Concentration von Kobalterzen auf Modum fallende krystallisirte Verbindung, welche nach Scheerer und Francis = (Co, Fe)^5 As ist.

Auf dieser Hütte bildet sich auf der Sohle der Bleiöfen ein krystallinischer Ofenbruch, von gelbbrauner Farbe und krystallinisch strahliger Textur, welcher nach Rienecker enthält:

Kieselsäure	42,60
Eisenoxydul	40,53
Bleioxyd	13,78
Kalkerde	3,54
	99,85

was die Zusammensetzung eines Bisilikats ist.

c. Die Freiberger Blei- Kupfer- und Silber-Schmelzprozesse.

Unstreitig sind die metallurgischen Prozesse in der Umgegend von Freiberg von der grössten Wichtigkeit für die Theorie wie für die Praxis, um so mehr, als sie fortwährend Gegenstand von Versuchen sind, die ihre Verbesserung bezwekken. Wir geben im Nachfolgenden einen Abriss, vorzüglich nach den Mittheilungen der sie betreffenden besonderen Schrift von Winkler*).

Die Erze. Das Quantum der auf den Freiberger Hütten jährlich verarbeiteten Erze beträgt 180 — 190000 Ctr. Aber nur ein Theil derselben wird auf den Muldener und Halsbrükker Hütten verschmolzen, 64 — 70000 Ctr. derselben aber werden auf dem Amalgamirwerke zur Halsbrücke amalga-

*) K. A. Winkler Beschreibung der Freiberger Schmelzprozesse. Freiberg 1837.

mirt. Von diesem Prozess wird erst beim Silber die Rede sein. Sie werden in Schlichform von den Gruben, Poch- und Waschwerken an die Hütten abgeliefert, und sind ihrer Natur und ihrem Metallgehalt nach ungemein manchfaltig. Ihr Silbergehalt ist zuweilen = Null, steigt aber auch bis auf mehre 100 Loth im Ctr., beträgt jedoch jetzt im Durchschnitt nur 5 bis 6 Loth.

Unter ihnen unterscheidet man die eigentlichen Bleierze mit mehr als 30 p. C. Bleigehalt, d. h. solche, die vorherrschend aus Bleiglanz bestehen, und kaum 9 p. C. des ganzen Erzquantums betragen, von den Kupfererzen, die mehre Pfund Kupfer im Ctr. haben (in Form von Kupferkies etc.), wiewohl fast alle dortigen Erze Spuren dieses Metalls enthalten. Die Kiese (Zuschlag- oder Rohsteinkiese), d. h. im Wesentlichen Schwefelkiese, sind eine dritte Klasse, die 14 — 18 p. C. des gesammten Erzquantums beträgt.

Die beibrechenden Mineralien sind Quarz, Schwerspath, Kalkspath u. s. w., und in Folge der beiden ersteren gehören die Freiberger Erze zu den strengflüssigeren.

Zur Amalgamation gelangen alle diejenigen Erze, welche weder Blei noch Kupfer in grösserer Menge enthalten.

Das Brennmaterial sind jetzt Koaks aus den Steinkohlen des Plauenschen Grundes, welche in Oefen gebrannt werden, und von denen 1 Scheffel (= ½ Korb) = 4,7 Kubikfuss = 66 — 94 ℔, im Mittel = 75 ℔ ist, die aber viel (16 — 30 p. C.) Asche geben. Man hat gefunden, dass in Betreff der Wirkung 1 Scheffel dieser Koaks etwa = 14,1 Kubikfuss (70 ℔) Fichtenkohle ist, oder dass 1 Vol. Koak 3 Vol. der letzteren, oder 15 Gewichtstheile jener 14 Gewichtstheile von dieser ersetzen. Bei ihrer Einführung mussten die Gebläse verstärkt und die Formen höher und ebener gelegt werden.

Die Oefen sind aus Gneis gebaute Schachtöfen mit Vorheerd, Stichheerd und Schlackengasse. Ihre Brandmauer durchzieht die ganze Hütte, trennt den Schmelz- und Arbeitsraum von dem Gebläseraum und ist die Hinterwand oder Formwand, weshalb sie für die Formen besondere Formgewölbe hat. Die Stirnwand, welche die vordere oder Arbeitsseite der Oefen bildet, reicht von der Gicht nur bis zu 2 Ellen 9 Zoll über die Hüttensohle, bildet dort einen Bogen, der mit einer dünnen

Mauer, der Brustwand, bis zum Vorheerde herabreicht. Auf dem Fundament legt man Decksteine, auf diese Schlacken, dann eine festgeschlagene Lehmschicht. Der Vorheerd wird durch die Vorwand, eine senkrechte eiserne Platte, deren horizontale obere Kante die Formhöhe bestimmt, begrenzt; er liegt 1 Elle 6 Zoll über der Hüttensohle, und ragt 1 Elle 18 Zoll über die Ofenbrust hervor. Diesen Raum sowie die Heerdfläche füllt man mit Gestübe aus Lehm und Koakeklein aus. Die Spur bildet die Ofensohle, eine geneigte Rinne, die sich in den Vortiegel fortsetzt, der halbkreisförmig, 15 Zoll weit, durch das Stichloch auf der der Schlackengasse entgegengesetzten Vorheerdseite zum Stichheerde führt. Die Formen liegen 18—19 Zoll über dem Niveau der Vorwand, und haben je nach den Arbeiten eine verschieden geneigte Lage. Die Höhe der Ofenschächte von der Form bis zur Gicht variirt von 4 Ellen bis 5 Ellen 14 Zoll, und sie haben ihre grösste Länge in dem Niveau der Form. Ueber den Oefen liegen grosse Flugstaubkammern. Die Erwärmung der Gebläseluft erfolgt in eisernen Kasten oder Röhren in eigenen Erwärmungsöfen, die mit Torf zu 250—280° erhitzt werden; sie strömt durch zwei Zoll weite Düsen in die Oefen.

Die Gewinnung des silberhaltigen Bleis und des Kupfers bedingt auch hier eine Reihe von Arbeiten, die nun näher durchzugehen sind.

Die Roharbeit. Alle diejenigen Erze, welche arm an Silber sind, werden der Roharbeit übergeben, d. h. man schmilzt aus ihnen durch Zusatz von Schwefelkies einen Rohstein, in welchem sich die Schwefelmetalle von Silber, Blei und Kupfer concentriren. Wenn aber nicht grosse Silberverluste entstehen sollen, darf dieser Rohstein höchstens 4—6 Lth. Silber im Ctr. enthalten. Die Erze enthalten gewöhnlich 1½—2 Lth., und dabei beträgt das Silberquantum, welches allein auf diesem Wege gewonnen wird, doch über 8000 Mark jährlich.

Die Beschickung, welche aus ungeröstetem Erz und so viel Zuschlagkies (am besten wirkt ein Gemenge von Kupfer- und Schwefelkies) besteht, dass sie 45—50 p. C. Rohstein liefert, und der man an Stelle des Kieses auch rohen Rohstein giebt, enthält ein dem Totalgewicht beider gleiches Quantum von Bleischlacken, die den Quarz aufnehmen, da sie im Wesent-

lichen Eisenoxydulsingulosilikat sind. Ehe eine Schmelzcampagne beginnt, bildet man durch Aufgeben von geeigneter Schlacke um die Form eine Nase, d. h. einen 1 — 1½ Fuss langen Schlackenkanal, welche Form und Brandmauer schützt, und, indem sie mit dem Formspiess gerichtet wird, eine Leitung des Windes in verschiedener Richtung je nach dem Bedürfniss gestattet. Beschickung und Koaks werden schichtweise aufgegeben, jene an der Brandmauer, und zwar in jeder Ecke des Schachts ein Trog (= 47 ℔), die Koaks aber mehr gegen die Stirnwand in dem Verhältniss, dass auf 1 ℔ Koaks 3,9 ℔ Beschickung kommen. Wenn der Stein den Vortiegel bis auf eine dünne Schicht Schlacke ausgefüllt hat, so sticht man ab, wobei die Formmündung mit Lehm verstopft wird, damit kein Wind in den Ofen gelange, reinigt den Stichheerd, hebt die Schlacke möglichst ab, und öffnet das Stichloch, worauf der Stein in den abgewärmten Stichheerd fliesst. Er wird in Form von Scheiben abgehoben, zerschlagen und auf die Röststätten gelaufen. Alle 6 Stunden erfolgt ein Abstich, der 5 — 6 Scheiben, zusammen 3 — 4 Ctr. am Gewicht, giebt.

Nach beendigter Schmelzcampagne, die 12 — 20 Wochen, ja noch länger dauert, findet man im Schmelzraum viele Ofenbrüche, die theils Gemenge von halbgeflossener Schlacke, Rohstein und Gestübe sind, theils als Geschur an der Brandmauer vorkommen, und krystallinische Sublimate von Blende, Bleiglanz, oft in deutlichen Krystallen bilden.

Eine von mir angestellte Analyse eines solchen aus Schwefelzink bestehenden Ofenbruchs von den Rohöfen der Muldener Hütte wurde schon beim Zink (Schwefel-Zink) angeführt.

Lampadius fand in dem sublimirten Bleiglanz 85,39 p. C. Blei und 13,88 p. C. Schwefel, nebst etwas Zink und Spuren von Silber.

Die Produktion beträgt, indem in 24 Stunden 60 — 80 Ctr. Beschickung durchgeschmolzen werden 30 — 50 p. C. Rohstein, und der Koaksverbrauch 1 Scheffel für 1 Ctr. Erz und Kies. Durch Einführung des heissen Windes ist die Grösse der Produktion vermehrt, der Koaksverbrauch um 30 — 40 p. C. vermindert worden.

Der Metallverlust ist ziemlich bedeutend, indem nach den angestellten Versuchen und Berechnungen 12 — 18 p. C. des

Silbers verloren gehen, nimmt aber ab in dem Maasse, je saigerer die Arbeit und je ärmer der Rohstein ist.

Der Rohstein ist im frischen Zustande auf dem Bruch metallisch, dunkelspeissgelb, wird aber bald durch Oxydation matt und grauschwarz. Er ist hart und spröde, feinkörnig. Seine chemische Zusammensetzung kann natürlich nie gleich sein, doch bilden die Schwefelverbindungen von Eisen und Blei seine Hauptmasse, neben denen noch die von Kupfer, Zink, Silber, Antimon, Arsenik, Nickel und Kobalt auftreten.

Folgende ältere Analysen sind hier anzuführen:

	1. Lampadius	2. Leschner	3. Merbach	4. Viebeg	5. Schaff
Schwefel	18,75	19,27	19,34	20,80	18,98
Eisen	58,00	66,41	62,85	65,50	64,59
Blei	12,25	6,48	5,22	3,55	6,21
Kupfer	2,00	1,50	1,28	1,75	1,65
Zink	3,06	0,60	—	—	0,56
Silber	0,14	0,15	0,10	0,13	0,13
Arsenik	2,00	5,56	10,28	7,12	5,60
	96,14	99,97	98,55	98,85	97,72

	6. Kersten (Sp. G. = 4,73)	7. Kersten	8. Kersten
Schwefel	19,01	17,0	17,30
Eisen	68,64	69,0	68,48
Blei	6,02	2,5	2,80
Kupfer	1,80	3,5	3,40
Zink	1,40	6,1	6,20
Silber	0,18	Etwas Antimon,	0,16
Arsenik	2,50	Silber,	—
Kohle	0,21	Schlacke.	0,21
Kiesel			0,41
	99,76		98,38

No. 7 u. 8 betrifft Rohsteine, welche beim Umschmelzen alter Haldenschlacken gefallen sind.

Später hat Plattner verschiedene Rohsteine vom J. 1841 sehr sorgfältig untersucht, nämlich:

1) Erzrohstein von der Muldener Hütte, bei kaltem Winde gefallen. Dunkelspeissgelb, wenig glänzend; spec. Gew. = 5,047.

2) Schlackenrohstein aus alten Haldenschlacken derselben Hütte, bei heissem Winde. Viel dunkler als der vorige, mehr grau; spec. Gew. = 4,987.

3) Schlackenrohstein aus alten Thurmhofer Haldenschlacken, bei heissem Winde. Wie der vorige; spec. Gew. = 5,088.

Ausserdem hat Conrad unter Plattners Leitung untersucht:

4) Schlackenrohstein wie No. 2, in einem neu erbauten Hohofen im November 1843 gefallen. Dunkelspeissgelb; spec. Gew. = 4,982.

	1.	2.	3.	4.
Schwefel	26,487	27,042	26,702	27,653
Blei	8,863	6,828	4,996	3,461
Eisen	57,333	54,268	57,761	61,044
Kupfer	3,273	5,428	4,416	3,826
Zink	1,361	3,633	2,618	0,667
Nickel *)	0,515	1,101	1,312	0,524
Silber	0,151	0,086	0,086	0,065
Arsenik	1,248	0,387	0,240	} 0,583
Antimon	0,194	0,274	—	
	98,440	99,047	98,151	97,519

Diese Rohsteine unterscheiden sich also von den Bleisteinen der Oberharzer Arbeit durch einen viel grössern Gehalt an Schwefeleisen und einen viel geringeren an Schwefelblei. Berechnet man die zuverlässigsten letzten Analysen, indem man das Eisen als $\overset{\prime}{\mathrm{Fe}}$, das Pb als $\overset{\prime}{\mathrm{Pb}}$, das Kupfer als $\overset{\prime}{\mathrm{Cu}}$, Silber, Zink, Nickel als $\overset{\prime}{\mathrm{R}}$, Antimon und Arsenik als $\overset{\prime\prime\prime}{\bar{\mathrm{R}}}$ annimmt, so erhält man folgende Schwefelmengen für die Metalle:

	1.	2.	3.	4.
Blei	1,22	1,06	0,77	0,57
Eisen **)	32,71	31,25	32,85	34,85
Kupfer	0,83	1,36	1,11	0,84
Zink	0,68	1,82	1,31	0,33
Silber	0,02	0,01	0,01	0,01
Arsenik	0,80	0,24	0,16	} 0,32
Antimon	0,06	0,07	—	
	36,34	35,81	36,21	36,02

*) Mit etwas Kobalt.

**) Nickel ist dem Eisen hinzugerechnet.

Wie man sieht, enthalten diese Rohsteine aber im Durchschnitt 9 p. C. Schwefel weniger. Bei der geringen Menge Blei wird es daher wahrscheinlich, dass eine niedrigere Schwefelungsstufe des Eisens in ihnen enthalten sei, obwohl das Eisen nicht seiner ganzen Menge nach als Halbsulfuret F́e vorhanden sein kann, da unter dieser Annahme sich nur 20 p. C. Schwefel ergeben. Es müssen daher Fe und F́e gleichzeitig Bestandtheile dieser Steine sein, und die Berechnung lehrt, dass, wenn die übrigen Metalle wie oben als Sulfurete angenommen werden, für das Eisen folgende Schwefelmengen vorhanden sind:

1.	2.	3.	4.
22,88	22,41	23,27	25,58

Danach stehen die Aequivalente in folgendem Verhältniss:

	Eisen	:	Schwefel				
1.	16,5	:	11,4	=	1,35	:	1
2.	15,8	:	11,18	=	1,42	:	1
3.	16,6	:	11,58	=	1,43	:	1
4.	17,6	:	12,7	=	1,40	:	1

Also fast = 1,5 : 1, was gleiche Aequivalente beider Sulfurete, F́eFe, liefert. Es muss dahingestellt bleiben, ob beide in chemischer Verbindung oder gemengt sind. Doch ist jenes wahrscheinlicher, und dann sind Ću, Zn, Ág, Pb (oder Ṕb), Vertreter des einen und andern Gliedes, mögen sie nun zu dem Ausdruck Ŕ²R oder R³Ŕ² führen, was man nicht mit Gewissheit entscheiden kann.

Winkler hat schon darauf aufmerksam gemacht, dass diese Rohsteine schon deshalb Einmengungen enthalten müssen, da der unterste Theil des Stichs im Vorheerde oft um das Doppelte reicher an Blei und Silber als der oberste Theil ist, und weil auf angeschliffenen Flächen sich in der homogenen Hauptmasse einzelne Fäden unterscheiden lassen.

Die Rohschlacken, deren Menge von 100 Th. Beschikkung 75—80 Th. beträgt, sind dunkelbraun bis schwarz, glänzend oder schimmernd. Sie enthalten im Ctr. etwa $1\frac{1}{2}$—$3\frac{1}{2}$ Pfd. Rohstein beigemengt. Ihre Zusammensetzung ergiebt sich aus folgenden Beispielen.

1. und 2. nach O. Erdmann.

3. nach Winkler.

4. von der Muldener Hütte (1834), saiger, schwarzbraun, glasglänzend; spec. Gew. = 3,41. Kersten.

5. Von der Halsbrücker Hütte (1830). Derselbe.

	1.	2.	3.	4.	5.
Kieselsäure	48,750	50,333	51,362	45,0	45,80
Thonerde	10,100	6,600	4,795	1,7	2,90
Eisenoxydul	35,685	38,248	34,094	43,0	37,62
Manganoxydul	0,028	Spur u. Mg. 7,630		3,8	—
Kalkerde	4,889	3,380	—	Spur	10,51
Baryterde	—	Spur	—	5,2	1,41
Talkerde	Spur	2,000	—	Spur	2,60
Bleioxyd	—	Spur	Spur	0,5	0,40
Schwefelsäure	—	—	—	0,2	—
	99,452	99,961	97,881	99,4	99,84

Hiernach sind diese Rohschlacken im Allgemeinen Bisilikate.

Das Zubrennen (Rösten) des Rohsteins. Da, wie das Folgende zeigen wird, der Rohstein später durch Blei von seinem Silbergehalt befreit werden soll, so muss Schwefel und Arsenik zum Theil verflüchtigt und Eisen oxydirt werden, letzteres, um es in die Schlacken zu bringen. Das Zubrennen geschieht in offenen Röststätten (Stadeln), in denen 350—500 Ctr. Rohstein auf einem Bett vonHolz drei Feuer erhalten, was im Durchschnitt 60—70 Tage erfordert. Der Rohstein erlangt dadurch ein dunkelblaugraues knolliges oder knospiges Ansehen, ist matt, mürbe und zeigt sich auf der Oberfläche häufig mit Zinkoxyd und schwefelsaurem Zinkoxyd und Eisenoxydul bekleidet.

Die Analysen solcher zugebrannten Rohsteine gaben:

	1. Lampadius.	2. Leschner.	3. Winkler.
Eisenoxyd, Eisenoxydul	78,010	88,86	81,66
Bleioxyd	9,123	3,31	2,71
Kupferoxyd	3,190	1,56	Spur
Zinkoxyd	2,200	2,00	0,10
Silber	0,190	0,07 }	4,80 }
Kieselsäure	Spur	— }	
Schwefelsäure	2,700	2,23	2,07

Arsenikkäure	2,720	1,25	8,94
Antimonoxyd	1,460	—	—
Schwefel	0,921	0,25	Spur
	100,504	99,58	99,68

Im Jahre 1844 versuchte man auf der Muldener Hütte, den zugebrannten Rohstein im Flammofen mit Steinkohlengas zu concentriren.

Der hier beifallende Concentrationsstein hatte das Ansehen der Rohsteine; in Blasenräumen enthielt er krystallinische Ausscheidungen; sein spec. Gewicht war = 4,295 bis 4,310, und seine Zusammensetzung nach Conrad:

Schwefel	22,489
Blei	5,576
Eisen	56,610
Kupfer	5,387
Zink	4,774
Nickel und Kobalt	0,525
Silber	0,200
Arsenik, Antimon	0,032
Kieselsäure	2,666
	98,489

Die Concentrationsschlacke war grauschwarz, strahlig-krystallinisch; spec. Gew. = 3,800; wurde von Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Sie bestand nach Plattner aus:

Kieselsäure	29,900
Thonerde	5,100
Eisenoxydul	61,890
Kalkerde	0,403
Bleioxyd.	1,360
Kupferoxydul	1,348
Silber	0,013
Schwefel	2,773
	103,087

Sie besteht mithin wesentlich aus Eisenoxydul- und Thonerde-Singulosilikat, gemengt oder verbunden mit Schwefelmetall.

Die Bleiarbeit. Dies ist der Hauptprozess der Freiberger Hütten, denn ihm unterliegen jährlich über 50000 Ctr. Erze und über 30000 Ctr. zugebrannten Rohsteins. Jene sind

a. Dürrerze, mehr als 5 Loth Silber, wenig oder kein Blei und Kiese enthaltend; b. nicht zu silberarme bleiische Erze von 16—20 p.C. Bleigehalt; c. silberhaltiger Bleiglanz, mindestens 30 p.C. Blei enthaltend; d. silberhaltige doch ziemlich kupferarme Erze. Enthalten sie mehr als 6 p.C. Kupfer, und zu viel Silber, so kommen sie zur Bleisteinarbeit.

Beim Gattiren dieser Erze sucht man einen Durchschnittsgehalt von mindestens 8 Loth Silber im Ctr., und 20—35 p.C. Blei zu erlangen. Sie werden zuvörderst geröstet, um Zink, Antimon, Arsenik zu verflüchtigen und die beigemengten Kiese zu oxydiren, und zwar in Flammöfen mit Steinkohlen. Je 5 Ctr. erfordern 4 Stunden. Sie erhalten ein erdiges, graues oder bräunliches Ansehen. 100 Theile werden nun mit 50—70 Th. zugebranntem Rohstein und etwa 100 Th. Bleiarbeitsschlacken beschickt, bleiische Zuschläge (Glätte, Heerd) gegeben*), auch der Flugstaub der früheren Arbeiten hinzugesetzt und das Ganze verschmolzen. Hierbei verbindet sich die Kieselsäure der Erze mit den Erden und dem in ihnen und dem Stein enthaltenen Eisenoxydul zu einer Schlacke. Das oxydirte Blei wird theils für sich, theils durch das noch vorhandene Schwefelblei reducirt, und das metallische Blei nimmt fast alles Silber in sich auf. Die Produkte der Schmelzung sind daher Werkblei, aber ausserdem Bleistein, d. h. die noch vorhandenen oder durch Reduktion der schwefelsauren Salze entstandenen Schwefelmetalle von Eisen, Blei, Kupfer etc.

Offenbar ist bei diesem Prozess die Entsilberung der Erze und des Steins durch das metallische Blei der Hauptpunkt. Deshalb wird auch gleich zu Anfang einer Kampagne Blei in den Ofen gebracht, und es werden die bleiischen Zuschläge für jeden Abstich auf einmal auf die beiden hinteren Winkel der Gicht aufgegeben. Dadurch fliesst metallisches Blei im Ofen nieder, welches dort und im Vorheerd seine Wirkung ausübt, so dass von dem ganzen Silberquantum, welches in

*) Die Menge derselben richtet sich nach dem Silbergehalt der Beschikkung und wird so gewählt, dass 50—80 Ctr. Blei aus ihnen auf 100 Mark Silber kommen, so dass mit Hinzurechnung des übrigen Blei's die Werke 24—32löthig ausfallen. Wenn aber nur 15—20löthiges Werkblei fällt, so wird dies nicht abgetrieben, sondern statt der bleiischen Zuschläge bei dieser Arbeit angewandt.

den Ofen gelangt, 70—80 p.C. in dem Blei sich vorfinden. Das Abstechen geschieht in 24 Stunden viermal; man lässt jedesmal etwas Stein im Vorheerde, hebt ihn dann in Scheibenform ab und schöpft das Werkblei in gusseiserne ½ Ctr. fassende Formen. Für jeden Abstich rechnet man 3 Ctr. Werkblei und ½ Ctr. Bleistein.

Das Verändern des Bleisteins. Der Stein enthält 7, 10 und mehr Loth Silber im Ctr.; er wird daher, um diesen Gehalt zu vermindern, verändert, d. h. 50 p.C. Bleischlacken werden mit 50 p.C. Stein und Geschur beschickt und verschmolzen, wobei die im Schmelzraum befindlichen erstarrten Massen zugleich fortgenommen werden. Man sticht in 24 Stunden 7—9 mal ab, und erhält Werkblei und veränderten Bleistein. Letzterer wird zuweilen noch zum zweiten oder dritten Mal der nämlichen Operation unterworfen. Dabei wird er immer silberärmer, so dass er zuletzt nur 2½—3 Loth im Ctr. enthält. Dagegen nimmt sein Bleigehalt etwas zu. Das Veränderungswerkblei ist stets silberärmer als das frühere von den Erzen; anfangs 12—13löthig, ist es zuletzt nur 6—8löthig. Deshalb kommt es auch nicht zum Abtreiben, sondern wird bei der Bleiarbeit mit aufgegeben.

Natürlich findet bei der Bleiarbeit ein Verlust an Metallen statt. Nach genauen im J. 1828 angestellten Beobachtungen betrug er beim Silber 1 p.C., beim Blei 11,4 p.C.

Die Zusammensetzung des Bleisteins nähert ihn bald dem Rohstein, bald ist sie ziemlich davon entfernt. Er enthält mehr Blei und Kupfer, d. h. weniger Eisen als jener. Das erstere schwankt von 12 bis über 40 p.C., liegt im Mittel aber zwischen 20 und 30. Ein Theil desselben lässt sich aussaigern, was auf seine mechanische Einmengung hindeutet.

Analysen von Bleisteinen haben Lampadius, Kersten und Plattner geliefert.

1. Bleistein nach Lampadius.

2. Bleistein von der Halsbrücker Hütte v. J. 1834. Kersten.

3. Veränderter Bleistein von der Bleiarbeit mit Erzrohstein.

4. Eben solcher von der mit Schlackenrohstein, beide von der Muldener Hütte. Plattner.

5. Veränderter Bleistein von der gewöhnlichen Bleiarbeit auf der Halsbrücker Hütte. Derselbe.

	1.	2.	3.	4.	5.
Schwefel	19,526	21,41	21,314	19,[illegible]	22,847
Blei	25,139	28,26	20,[illegible]	28,[illegible]	21,810
Eisen	33,120	32,01	27,[illegible]	36,047	37,[illegible]
Kupfer	12,[illegible]	11,[illegible]	27,014	15,277	12,044
Nickel	—	Spur	1,040	2,[illegible]	0,544
Zink	—	0,82	0,231	0,[illegible]	1,499
Silber	0,201	0,20	0,157	0,[illegible]	0,090
Arsenik	2,130	1,70	0,650	1,248	0,731
Antimon	4,753	3,21	1,005	0,849	0,710
	97,280	98,95	99,242	99,117	98,[illegible]

Berechnet man in Nr. 3. 4. und 5. die Schwefelmengen, welche die Metalle ausser Blei und Eisen, aufnehmen, um die gewöhnlichen Sulfurete zu bilden, so hat man:

	3.		4.		5.	
Kupfer	7,033		3,884		3,297	
Nickel	0,550	7,716	1,267	5,238	0,296	4,327
Zink	0,115		0,068		0,719	
Silber	0,018		0,019		0,015	
Arsenik	0,416	0,793	0,800	1,115	0,459	0,728
Antimon	0,377		0,315		0,269	
		8,509		6,353		5,055

Es bleiben dann für Blei und Eisen an Schwefel übrig in:

3.	4.	5.
12,805	13,5	17,792

und die Aequiv. diesen drei Stoffe stehen in folgendem Verhältniss:

	Pb	: Fe	: S		
3. =	15,65	: 77,2	: 63,7	=	1 : 4,9 : 4,1
4. =	18,0	: 103,0	: 67,0	=	1 : 5,7 : 3,7
5. =	16,86	: 106,3	: 88,5	=	1 : 5,6 : 5,2

hiernach lässt sich die Verbindung derselben in No. 3 als $\acute{Pb} + \acute{Fe}\,\acute{\bar{Fe}}^{3}$ oder $\acute{Pb} + \acute{Fe}^{4}\,\acute{\bar{Fe}}^{3}$, die in No. 4 als $\acute{Pb} + 3\acute{\bar{Fe}}$ oder $\acute{Pb} + \acute{Fe}^{2}\,\acute{\bar{Fe}}^{3}$, in No. 5 aber als $2\,\acute{Pb} + \acute{Fe}^{3}\,\acute{\bar{Fe}}$ oder $\acute{Pb} + \acute{Fe}^{7}\,\acute{\bar{Fe}}^{2}$ darstellen.

Versucht man, für die Zusammensetzung dieser Steine einen Ausdruck aufzusuchen, so wird dies unter folgenden Be-

dingungen geschehen können: Als die beiden Glieder müssen $\dot{R}$ und $\ddot{R}$ betrachtet werden. Dieselben können sein:

a) $\dot{R}$ = Pb, Fe, Cu, Zn, Ni, Ag; $\ddot{R}$ = Fe.
b) $\dot{R}$ = Pb, Fe, Zn, Ni, Ag; $\ddot{R}$ = Fe, Cu,
c) $\dot{R}$ = Fe, Cu, Zn, Ni, Ag; $\ddot{R}$ = Fe, Pb.
d) $\dot{R}$ = Fe, Zn, Ni, Ag; $\ddot{R}$ = Fe, Cu, Pb.

Alsdann hätte man für:

	3.	4.	5.
a.	$R^2 R$	$R R$	$R^2 R$
b.	$R R^2$	$R R^2$	$R^4 R^3$
c.	$R^7 R^4$	$R R$	$R^3 R$
d.	$R R^2$	$R R^2$	$R^3 R^2$

Es lässt sich bis jetzt aber nicht entscheiden, welche dieser Reihen die wahrscheinlichste sein möchte.

Die Bleischlacken sind gewöhnlich dunkler und glänzender als die Rohschlacken. Ihr spec. Gewicht variirt von 3,9 — 4,1. Sie laufen frisch und erstarren schneller. Sie enthalten im Ctr. $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{4}$ Lth. Silber. Ihre Zusammensetzung ergeben folgende Analysen:

	1. Erdmann.	2. Merbach.	3. Lampadius.	4. Kersten*).	5. Amburger**).
Kieselsäure	37,300	28,00	28,51	30,50	43,26
Thonerde	8,150	4,50	5,00	5,40	$\ddot{F}$e 5,62
Eisenoxydul	40,923	49,89	46,10	55,74	46,95
Kalkerde	2,464	—	8,31	Mn 2,20	—
Baryterde	—	—	1,00	—	—
Talkerde	3,000	2,00	Spur	—	0,45
Bleioxyd	7,168	6,05	4,12	4,00	2,03
Zinkoxyd	—	—	3,00	0,85	1,91
Kupferoxyd	—	6,74 (?)	Spur	—	0,25
Schwefel	—	als $\ddot{S}$ 2,25	2,43	—	S 1,26
	99,205	99,43	S 1,00	—	101,70
			99,90	98,39	

Hiernach sind sie theils Singulosilikate, theils Gemenge derselben mit Bisilikaten.

*) Vom J. 1834, Sp. G. = 3,84.

**) In meinem Laboratorio.

Bei der Bleiarbeit bildet sich auch hier häufig eine gewisse Menge **Bleispeise**, die als dünne Schicht dem Werkblei aufliegt. Sie ist weiss ins Röthliche, blättrig krystallinisch und spröde.

Kersten untersuchte zwei Proben, nämlich 1) von der Halksbrücker Hütte (vom J. 1834); spec. Gew. = 6,75; und 2) von der Antons Hütte; grauweiss von Farbe.

	1.	2.
Schwefel	1,02	2,20
Arsenik	20,10	18,40
Eisen	51,00	37,21
Nickel }	14,90	22,72
Kobalt }		6,14
Blei	10,10	11,10
Kupfer	1,25	1,10
Silber	0,05	0,08
	98,42	98,95.

Die Bleisteinarbeit. Da der durch die Bleiarbeit neben dem Werkblei fallende veränderte Bleistein im Ctr. etwa 4 Lth. Silber, 10 ℔ Kupfer und 25 ℔ Blei enthält, so wird er auf Werkblei und Kupferstein verarbeitet.

Zu diesem Zweck wird er **geröstet**, wodurch Eisen und Blei zum grossen Theil oxydirt werden, das Kupfer aber an Schwefel gebunden bleibt. Es geschieht in Stadeln gleichwie beim Rohstein, nur mit kleineren Quantitäten (100 — 120 Ctr.) und schwächerem Feuer. Der Stein sieht nach dem Rösten röthlich- oder bräunlichschwarz, matt und porös aus.

Er wird alsdann mit 40 — 50 p. C. Rohschlacken **beschickt**, um das entstandene oxydirte Eisen zu verschlacken, auch wohl statt ihrer mit quarzigen Kupfererzen; ferner mit 50 — 70 p. C. eigenen oder Schwarzkupferschlacken, und bei jedem Aufgeben mit bleiischen Vorschlägen (Heerd und Glätte); man erhält bei jedem Abstich 2 Ctr. **Werkblei** und 1½ Ctr. **Kupferstein** nebst **Bleisteinschlacken**.

Das **Werkblei** von dieser Arbeit enthält 8 — 12 Lth. Silber, ist aber ziemlich unrein, besonders kupferhaltig, uud wird bei der Bleiarbeit wieder vorgeschlagen.

Der **Kupferstein** enthält im Ctr. 3 — 5 Lth. Silber, 28 — 40 ℔ Kupfer und 8 — 28 ℔ Blei. 1) Analyse eines sol-

chen von der Halsbrücker Hütte, von Ihle; und 2) von der Antonshütte, nämlich a) gewöhnlicher, und b) solcher, der auf Zusatz von $3\frac{1}{3}$ p. C. Eisen zum gerösteten Bleistein gefallen war. Beide enthielten in Blasenräumen metallisches Kupfer. Kersten.

	1.	2. a.	2. b.
Schwefel	21,00	11,2	9,1
Arsenik	—	1,1	1,1
Kupfer	36,20	27,8	33,2
Blei	24,80	9,8	7,1
Eisen	15,20	44,0	40,1
Nickel } Zink }	2,64	4,4	8,2
Zink } Silber }		1,7	1,1
Silber	0,16		
	100.	100.	100.

Dieser Kupferstein kommt zur Schwarzkupferarbeit. S. Kupfer.

Die Bleisteinschlacken, welche als Zuschlag wieder zur Roh- und Bleisteinarbeit kommen, haben das Ansehen der Gaarschlacken vom Frischen des Eisens. Von Säuren werden sie zersetzt. Nach der Untersuchung von Brooks in meinem Laboratorio gab eine Probe:

Kieselsäure	28,05
Eisenoxydul	61,08
Kalkerde	3,02
Talkerde	0,85
Bleioxyd mit Spuren v. Kupfer	2,67
Thonerde, Schwefel und Verlust	4,33
	100.

Sie scheinen demnach Singulosilikate zu sein.

Unter den Nebenprodukten bei den Freiberger Schmelzprozessen verdient eine amorphe bräunlichgelbe Masse erwähnt zu werden, welche sich an dem Lufterhitzungsapparate eines Gasflammofens auf der Muldener Hütte angesetzt hatte, und die nach meiner Untersuchung enthält:

			Sauerstoff
Kieselsäure	31,82		16,58
Bleioxyd	34,08	2,50	
Zinkoxyd	27,15	5,36	
Eisenoxydul	3,80	0,84	9,04
Kalkerde	0,71	0,20	
Talkerde	0,39	0,15	
Antimon, Arsenik	0,60		
	99,40		

und welche demnach einem Bisilikat sich nähert.

Anwendung erhitzter Luft. Schon seit längerer Zeit hat man bei den Freiberger Schmelzprozessen erhitzte Luft angewandt. Bei der Roharbeit ersparte man dadurch in den Jahren 1836 und 37 27,3 p. C. Koaks und 29,5 p. C. Bleischlacken, verschmolz 35,44 p. C, mehr Erz, brachte aber 22,6 p. C. weniger Rohstein aus. Dieser letztere zeigte sich bei gleicher Beschickung 5 löthig, wenn er bei kalter Luft nur 4 löthig war. Die erhitzte Luft gab, indem sie die Oxydation des Schwefelkieses beförderte, eisenreichere Schlacken. Bei den übrigen Arbeiten traten die Vortheile der heissen Luft nicht so hervor, ja beim Treiben und Glättfrischen zeigte sie sich von Nachtheil.

Ofengase. Kersten hat die Gase der Freiberger Schmelzöfen untersucht. Die Mischung derselben ist in den verschiedenen Teufen wegen geringer Höhe des Schachts ziemlich dieselbe. Die Gase sind bei gewöhnlicher Temperatur zwar brennbar, erlöschen aber leicht. Die der Rohöfen enthielten 68 — 70 p. C. Stickstoff, 13 — 15 Kohlensäure, 10 — 11 Kohlenoxyd, $1\frac{1}{3}$ — 3 Kohlenwasserstoff, 1 — 2 Wasserstoff, und $\frac{2}{3}$ — 3 p. C. schweflige Säure. Die Gase der Bleiöfen hatten 20 — 22 p. C. Kohlensäure, und nur etwa 10 p. C. brennbare Gemengtheile.

In den letzten Jahren hat man angefangen, manche der beschriebenen Schmelzprozesse in Flammöfen zu betreiben. Dies gilt namentlich von der Roharbeit, der Verarbeitung armer bleiischer und kupferhaltiger Erze, der Bleischlacken u. s. w. Vgl. die letzten Jahrgänge des Jahrbuches für den sächsischen Berg- und Hüttenmann.

KUPFER.

Chemisch reines Kupfer kann man durch Reduktion von Kupferoxyd mittelst Wasserstoffgas erhalten. Indessen kommt auch im Grossen dargestelltes Kupfer vor, welches fast ganz rein ist (S. die Analysen von Kupfersorten beim Gaarkupfer). Zu diesen gehört z. B. das russische Kupfer, besonders das raffinirte.

Die dem Kupfer eigenthümliche rothe Farbe zeichnet dies Metall vor allen anderen aus. Es findet sich krystallisirt in Formen des regulären Systems. Es hat lebhaften Glanz, ist gleich dem Golde in sehr dünnen Blättchen mit grüner Farbe durchsichtig, und zeigt sich geschmeidiger und dehnbarer als das Eisen, welche Eigenschaften um so mehr hervortreten, je reiner es ist, daher man sie besonders von denjenigen Kupfersorten fordert, welche als dünnes Blech mit Gold oder Silber plattirt werden. Die beim Hämmern und Walzen eintretende Sprödigkeit verschwindet durch Erhitzen (bis zum Schmelzpunkt des Zinns) um so früher, je reiner das Metall ist. Sein specifisches Gewicht ist neuerlich von Marchand und Scheerer genauer untersucht worden. Sie fanden das galvanisch gefällte = 8,914; das geschmolzene = 8,921; das krystallisirte = 8,940; das durch starken Druck zusammengepresste = 8,931; als Drath = 8,939 — 8,949; das zu dünnem Blech gewalzte und gehämmerte = 8,952.

Beim Erhitzen dehnt es sich stärker aus als Eisen, weniger stark als Zink. Von 0 bis 100° beträgt die lineare Ausdehnung 0,0017. Es läuft mit Farben an, überzieht sich mit einer dünnen hochrothen Schicht von Kupferoxydul, und schmilzt in lebhafter Rothglühhitze. Es fliesst dünn, erstarrt rasch, und zeigt eine eigene grüne Farbe. Beim Ausgiessen in Formen dehnt es sich aus, es steigt in der Form. Diese Erscheinung kommt bei reinem und unreinem Kupfer vor; bei jenem rührt sie wahrscheinlich von dem Eintritt einer krystallinischen Bildung der Masse her. Durch diese Eigenschaft wird es aber undicht, namentlich, wenn es sehr heiss in die Formen gelangt. Giesst man reines Kupfer bei der richtigen Temperatur aus, so steigt es nicht, sondern zieht sich im Gegentheil zusammen. Reines Kupfer, welches auch frei von Ku-

pferoxydul ist, zeigt die Erscheinung des Sprützens, d. h. während der Abkühlung des flüssigen Metalls wird ein Theil in Gestalt feiner Körner in die Höhe geworfen, (Sprützkupfer). Es scheint dies eine Folge von absorbirter Luft (wie beim Silber, wo Sauerstoff das Spratzen hervorbringt) zu sein.

In trockner Luft verändert sich das Kupfer nicht; in feuchter und kohlensäurehaltiger überzieht es sich nach längerer Zeit mit einer grünen Schicht von wasserhaltigem kohlensaurem Kupferoxyd. Nur das feinzertheilte Metall, welches man durch Reduktion des Oxyds in Wasserstoffgas erhält, verwandelt sich an der Luft bald in Kupferoxyd. Beim Glühen an der Luft oxydirt es sich allmälig, zuerst zu rothem Oxydul, dann zu schwarzem Oxyd (Kupferasche, Kupferhammerschlag), welches letztere auch entsteht, wenn Kupfer in der Weissglühhitze mit grüner Flamme verbrennt.

Von Salpetersäure oder Königswasser wird es leicht aufgelöst; eben so von Schwefelsäure, wenn sie concentrirt und heiss ist. Chlorwasserstoffsäure greift es nicht an, jedoch nur, wenn der Luftzutritt ausgeschlossen ist. Bei Gegenwart von Luft aber haben selbst sehr schwache Säuren eine auflösende Wirkung auf das Metall. Glühendes Kupfer zersetzt Wasserdämpfe fast gar nicht.

Das Aequivalent des Kupfers ist = 395,7 und wird mit Cu bezeichnet.

Das Kupfer verbindet sich mit dem Sauerstoff in zwei genau bekannten Verhältnissen, zu Oxydul und Oxyd, in denen sich die Sauerstoffmengen = 1 : 2 verhalten, hat aber ausserdem noch ein oder mehrere höhere Oxydationsstufen.

Kupferoxydul, aus 2 At. Kupfer und 1 At. Sauerstoff bestehend, $\dot{\mathrm{G}}\mathrm{u}$, = 88,78 Kupfer und 11,22 Sauerstoff. Kommt als Rothkupfererz in der Natur vor, und kann durch Glühen von 5 Th. Kupferoxyd mit 4 Th. Kupferfeile, oder von Kupferchlorür mit kohlensaurem Natron und Auslaugen mit Wasser, oder von 24 Th. wasserfreiem schwefelsaurem Kupferoxyd mit 29 Th. Kupferfeile in verschlossenen Gefässen dargestellt werden. Auch durch vollständiges Abrösten sehr reiner Kupfersteine oder beim Schmelzen von Kupfer im Spleissofen erhält man es mit den Eigenschaften des Rothkupfererzes. Auf nassem Wege bildet es sich, wenn Kupferoxydsalze mit re-

ducirenden Stoffen in Berührung kommen, z. B. wenn man eine Kupfervitriolauflösung mit Zucker und dann mit Kali versetzt, wo es beim Stehen oder Erhitzen sich absondert. Kupferne Gegenstände, welche lange Zeit in feuchter Erde vergraben lagen, sind an der Oberfläche in grünes kohlensaures Kupferoxyd, und unter diesem in Kupferoxydul verwandelt.

Es bildet dunkelrothe Krystalle, welche dem regulären System angehören, ein rothes Pulver, welches bei sehr feiner Zertheilung (wie bei dem aus Flüssigkeiten gefällten) orange erscheint. Es wird von verdünnter Schwefelsäure in Kupferoxyd und Kupfer zersetzt, wobei ersteres sich auflöst; Chlorwasserstoffsäure bildet eine farblose Auflösung von Kupferchlorür, welches durch Zusatz von Wasser als weisses Pulver niederfällt. Salpetersäure löst es unter Verwandlung in Kupferoxyd auf. Es giebt mit den Säuren eine Reihe von Salzen, die aber zum Theil leicht zersetzbar sind. Ammoniak bildet mit denselben eine farblose Auflösung, welche indessen bei Luftzutritt durch Entstehung von Kupferoxyd sehr schnell sich blau färbt.

Mit den Glasflüssen liefert es farblose Gläser, welche beim erneuerten Erhitzen dunkelroth werden, indem sich ein Theil Kupferoxydul im festen und feinzertheilten Zustande aussondert, eine Erscheinung, welche sich vor dem Löthrohr sehr gut verfolgen lässt. Von Kupferoxydul gefärbtes rothes Glas, welches wegen der Intensität seiner Farbe nur zum Ueberfangen von weissem Glase benutzt wird, stellt man dar, wenn der Glasmasse Kupferoxyd und reducirende Stoffe, wie Zinn, Eisenpulver, Hammerschlag zugesetzt werden, oder wenn man Kupferhammerschlag, der oft grösstentheils Oxydul ist, allein oder mit Zinnasche zusammen anwendet.

Kupferoxydul ist ein Gemengtheil des übergaaren Kupfers, wovon weiter unten die Rede sein wird. Es verbindet sich mit Bleioxyd zu einer leichtflüssigen die Tiegel schnell angreifenden Masse.

Kupferoxyd, aus 1 At. Kupfer und 1 At. Sauerstoff bestehend, $\dot{C}u$, = 79,83 Kupfer und 20,17 Sauerstoff. Es findet sich gleichfalls in der Natur (neuerlich in Nordamerika in grösseren Massen ganz rein), und kann leicht durch Glühen von kohlensaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd erhalten.

werden. Mit Wasser bildet es ein blaues Hydrat, welches beim Zusatz von Alkalien zu einem Kupferoxydsalze niederfällt, aber schon beim Erhitzen mit der Flüssigkeit wasserfrei wird.

Das Kupferoxyd ist ein schwarzes Pulver, welches in der Glühhitze sich nicht verändert, durch Wasserstoff, Kohle, Kohlenoxyd leicht reducirt wird, sich in Säuren mit blauer oder grüner Farbe auflöst, und diese auch Glasflüssen mittheilt. Seine Salze lösen sich in Ammoniak mit intensiv blauer Farbe auf. Aus ihren Auflösungen wird das Kupfer durch metallisches Eisen niedergeschlagen.

Mit Bleioxyd (Bleiglätte) schmilzt Kupferoxyd nach Berthier sehr leicht zusammen; die Masse wirkt nicht so angreifend auf die Tiegel, wie die Kupferoxydul enthaltende. Je 1 At. von beiden liefert eine dichte körnige, glänzend schwarze, im Innern braunrothe Substanz; bei 2 At. Bleioxyd ist sie krystallinisch, glänzend dunkelbraun. Wahrscheinlich enthalten diese Produkte Kupferoxydul. Nach Karsten geben Kupferoxyd und metallisches Blei, bei Luftausschluss erhitzt, bei Ueberschuss des letzteren eine Verbindung von Kupferoxydul und Bleioxyd, bei sehr viel Blei tritt selbst eine Reduktion eine Theils Kupfer zu Metall ein.

Nach Berthier giebt eine Mischung von 2 At. Kupferoxyd und 1 At. Blei ein Kupferkorn und ein sehr leichtflüssiges Gemenge von Kupferoxydul und Bleioxyd; bei 3 At. Ċu und 2 At. Blei erfolgte eine metallische Legirung von Kupfer mit 6,8 p. C. Blei, und eine der vorigen ähnliche Masse; bei 2 Ċu und 3 Pb erhielt man einen Regulus aus 33 Blei und 67 Kupfer und ein 8 p. C. Ċu enthaltendes Bleioxyd.

Metallisches Kupfer und Bleioxyd wirken ebenfalls auf einander. Nach Berthier verwandelt letzteres das Kupfer stets nur in Kupferoxydul, wird aber niemals vollständig reducirt; stets erhält man eine Legirung von Kupfer und Blei.

Schwefelsaures Kupferoxyd (Kupfervitriol, blauer Vitriol), Ċu S̈, das einzige Kupfersalz, welches im Grossen bei metallurgischen Operationen dargestellt wird. Vollkommen rein durch Auflösen von Kupferoxyd in verdünnter Schwefelsäure oder durch Kochen von reinem Kupfer mit concentrirter Säure, Zusatz von Wasser, Abdampfen und Krystallisiren dar-

stellbar. Der Kupfervitriol wird im Grossen auf mehrfache Art erhalten. Man erhitzt Kupferbleche in einem Flammofen, verschliesst die Züge, und wirft Schwefel darauf; das entstehende Kupfersulfuret oxydirt man alsdann durch Luftzutritt, trägt die Masse in einen Kessel mit heissem Wasser, setzt etwas Schwefelsäure hinzu, und dampft die geklärte Auflösung zur Krystallisation ab. Oder man gewinnt ihn durch Auslaugen gerösteter Kupfersteine (s. weiter unten den Mansfelder Kupferschieferprozess), oder beim Affiniren des Goldes und Silbers (s. Gold) oder endlich durch Abdampfen von sogenannten Cementwässern, d. h. Grubenwässern, welche durch Oxydation von Kupferkies schwefelsaures Kupferoxyd aufgelöst enthalten.

Das krystallisirte Salz erscheint in schön blauen Krystallen des ein- und eingliedrigen Systems, welche 5 At. Wasser enthalten (31,72 Kupferoxyd; 32,14 Schwefelsäure; 36,14 Wasser), sich in 4 Th. kalten Wassers auflösen, bei 100° 4 At., bei 200° sämmtliches Wasser verlieren, und das wasserfreie Salz als weisses Pulver geben, welches an der Luft sich wieder blau färbt.

Da das Kupferoxyd mit Eisenoxydul und Zinkoxyd isomorph ist, so enthält der käufliche Kupfervitriol gewöhnlich etwas von diesen Oxyden. Einen stark eisenhaltigen kann man durch mässiges Glühen bei Luftzutritt bis zu einem gewissen Grade reinigen; beim Auflösen bleibt dann Eisenoxyd zurück. In starker Glühhitze wird er aber selbst zersetzt, es entwickelt sich schweflige Säure und Sauerstoff, und Kupferoxyd bleibt übrig.

Schwefelkupfer. Es giebt zwei Schwefelungsstufen, welche dem Oxydul und Oxyd proportional sind.

1) Kupfersulfuret, 2 At. Kupfer und 1 At. Schwefel, Ġu, aus 79,77 Kupfer und 20,23 Schwefel bestehend. Nur diese Verbindung ist für den Metallurgen von Wichtigkeit, und sie ist deshalb im Nachfolgenden schlechthin als Schwefelkupfer bezeichnet. Sie kommt im Mineralreiche nicht blos für sich als Kupferglanz (Kupferglaserz) vor, gewöhnlich etwas Schwefeleisen enthaltend, sondern macht auch einen Bestandtheil des Buntkupfererzes, Kupferkieses, der Fahlerze, des Tennantits, Silberkupferglanzes u. s. w. aus. Sie ist es, welche sich im

mer bildet, wenn Kupfer und Schwefel sich in der Hitze verbinden, und sie kann daher leicht durch Zusammenschmelzen beider, oder auf die vorher beim Kupfervitriol angeführte Art dargestellt werden (dünnes Kupferblech oder Draht verbrennen in Schwefeldämpfen mit vielem Glanz, wobei die Verbindung schmilzt). Sie ist es ferner, welche einen Bestandtheil aller Kupfersteine und vieler Bleisteine auch des Schwarzkupfers bildet.

Das Kupfersulfuret ist dimorph, indem es als Kupferglanz im zweigliedrigen, im Silberkupferglanz (mit dem isomorphen Schwefelsilber verbunden) und künstlich dargestellt im regulären System krystallisirt. Die Farbe ist schwarz oder schwarzgrau. In verschlossenen Gefässen geglüht, schmilzt es, erleidet aber sonst keine Veränderung.

Beim Rösten wird es zerlegt; es entwickelt sich schweflige Säure, und es entsteht ein Gemenge von Kupferoxyd und schwefelsaurem Kupferoxyd. Durch stärkere Hitze wird das letztere weiter zersetzt, und es bleibt zuletzt nur Kupferoxyd übrig.

Wenn aber die Röstung unterbrochen wird, während noch Schwefelkupfer unzersetzt ist, und das Ganze zum Schmelzen erhitzt wird, oder wenn überhaupt die geröstete, schwefelsaures Kupferoxyd enthaltende Masse bei Gegenwart von Kohle geschmolzen wird, wodurch sich jenes zu Schwefelkupfer reducirt, so erfolgt durch die gegenseitige Einwirkung des Schwefelkupfers und des Kupferoxyds die Bildung von metallischem Kupfer. Auf diesem Verhalten beruht grossentheils die Darstelluug von Kupfer (Schwarzkupfer) beim Verschmelzen gerösteter Kupfersteine. $2\,\dot{Cu} + \acute{\bar{Cu}} = 4\,Cu + \ddot{S}$. Da bei einem grösseren Verhältniss von Kupferoxyd auch Kupferoxydul sich bilden kann, indem $6\,\dot{Cu} + \acute{\bar{Cu}} = 4\,\dot{\bar{Cu}} + \ddot{S}$, so ist es erklärlich, weshalb der Gaarrost der Kupferarbeit zuweilen fast ganz aus Kupferoxydul besteht.

Bei dieser Gelegenheit ist auch das Verhalten des schwefelsauren Kupferoxyds zu Kohle in der Hitze zu erwähnen. Bei dunkler Rothglühhitze entwickeln sich gleiche Volume Kohlensäure und schwefliger Säure, und es bleibt metallisches Kupfer. Bei Anwendung starker Glühhitze waltet die

Kohlensäure vor, der Rückstand enthält Schwefelkupfer, und zwar um so mehr, je schneller und stärker erhitzt wurde.

Schwefelkupfer und metallisches Blei zersetzen sich nicht; wenn ersterer aber Schwefelsilber enthält, so geht dies in das Blei über, obwohl nicht vollständig, während sich Schwefelblei bildet. Auch Schwefelblei und Kupfer zersetzen sich in der Hitze nur zum Theil, indem eine Legirung von Blei und Kupfer und ein Gemenge von Schwefelblei und Schwefelkupfer entsteht. Bleioxyd (Bleiglätte) und Schwefelkupfer schmelzen leicht zusammen, und während sich schweflige Säure entwickelt, entsteht metallisches Blei und ein glasiges röthliches Gemenge von Kupferoxydul und Bleioxyd, $\overline{Cu} + 3 \dot{Pb} = 3 Pb + \dot{\overline{Cu}} + \ddot{S}$. Aber nur, wenn die Menge des Bleioxyds 25 mal so viel beträgt als die des Schwefelkupfers, (1 At. : 20 At.), erfolgt nach Berthier reines Blei, in allen anderen Fällen bleibt ein Theil des Schwefelkupfers unzersetzt. War das Schwefelkupfer silberhaltig, so geht das Silber hierbei in das reducirte Blei über. Schwefelblei (Bleiglanz) und Kupferoxyd, in dem Verhältniss von je 1 At. geschmolzen, geben nach Berthier einen aus Schwefelblei und Schwefelkupfer bestehenden Stein, und ein glasiges rothes Gemenge von Bleioxyd und Kupferoxydul. Bei 2 At. Kupferoxyd ist die Menge des ersteren geringer, uud bei starkem Erhitzen erfolgt ein Kupferregulus; bei 3 At. Kupferoxyd entsteht reines metallisches Kupfer und nur ein rothes Gemisch aus Bleioxyd und Kupferoxydul. Bei noch mehr Kupferoxyd erhält man ausser beiden noch Schwefelkupfer. Schwefelblei wird auch von metallischem Kupfer zersetzt. Nach Fournet entsteht aus gleichen At. beider ein Bleiregulus und ein aus Schwefelblei und Schwefelkupfer bestehender Stein; bei 2 At. Kupfer zersetzt sich aber der Bleiglanz vollständig, und metallisches Blei und Schwefelkupfer sind die Resultate.

Schwefelkupfer wird von metallischem Eisen nur theilweise zersetzt; Berthier erhielt aus einem Gemenge beider in dem Verhältniss von je 1 At. etwas Kupfer und einen dem Buntkupfererz ähnlichen Stein. Fournet erhielt unter gleichen Verhältnissen einen aus zwei Theilen bestehenden Regulus; zu unterst sprödes rothes eisenhaltiges Kupfer; darüber sprödes weisses kupferhaltiges Eisen. Beide waren von

einem dunkelrothen feinkörnigen aus Schwefelkupfer und Schwefeleisen bestehenden Stein bedeckt. Umgekehrt geben Schwefeleisen und metallisches Kupfer ein graues sprödes Eisen und einen Schwefelkupfer enthaltenden Stein.

2) Kupferbisulfuret, 1 At. Kupfer und 1 At. Schwefel, Cu, = 66,34 Kupfer und 33,66 Schwefel. Diese Verbindung entsteht bei der Fällung von Kupferoxydauflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als schwarzer sich leicht oxydirender Niederschlag. In der Hitze verliert sie die Hälfte des Schwefels, und verwandelt sich in Kupfersulfuret.

Schwarzkupfer oder Rohkupfer. Gaarkupfer.

Das metallische Kupfer, welches beim Verschmelzen der meisten Kupfererze erhalten wird, ist in Folge seiner unreinen Beschaffenheit an sich noch nicht brauchbar. Es führt den Namen Schwarzkupfer oder Rohkupfer, ist aber nicht dem Roheisen analog, insofern es keine Verbindung von Kupfer und Kohle ist. Es enthält zuweilen nur 70 p. C., gewöhnlich aber 85 — 95 p. C. Kupfer, ausserdem Eisen, Blei, Silber, Zink, Nickel, Kobalt, Antimon, Arsenik und Schwefel, auch wohl zuweilen kleine Mengen Kohle. Da diese Beimischungen fast sämmtlich die Geschmeidigkeit und Festigkeit des Kupfers vermindern, so ist es sehr spröde, körnig im Bruche, und von unreiner Farbe. Das Schwarzkupfer muss daher von diesen fremden Stoffen befreit werden; dies geschieht durch einen oxydirenden Schmelzprozess in Heerden oder Flammöfen, das Gaarmachen. Er liefert das Gaarkupfer. Um aber unreines Kupfer gaar zu machen, muss diese Oxydation, bei welcher Schwefel und die fremden Metalle sich oxydiren, so lange fortgesetzt werden, bis selbst ein Theil des Kupfers sich oxydirt hat. Das entstehende Kupferoxydul geht zum Theil in die Schlacke, zum Theil löst es sich in dem flüssigen Kupfer auf. Ein solches Kupferoxydulhaltiges Kupfer ist indessen noch keineswegs brauchbar; es ist in Folge des Kupferoxydulgehalts kaltbrüchig, und heisst übergaares Kupfer. Es wird deshalb nochmals unter Kohlen eingeschmolzen, um das Oxydul zu reduciren, und heisst dann hammergaares Kupfer. Wo, wie in England, der Kupferprozess im

Flammöfen ausgeführt wird, folgen diese Arbeiten unmittelbar auf einander, während sie in Deutschland u. s. w. getrennt vorgenommen werden.

Die Wirkung jedes einzelnen der im Rohkupfer vorkommenden Stoffe, welche beim Gaarmachen nie ganz vollständig abgeschieden würden, auf die Festigkeit des Metalls ist noch nicht genau ermittelt; man weiss zwar, dass nicht alle in gleichem Grade nachtheilig wirken, und dass die Wirkung eines jeden in einer gewissen Temperatur vorzugsweise bemerkbar wird. Nur das ist ausgemacht, dass sie sämmtlich die Festigkeit des Kupfers in der Glühhitze mehr als in niederen Temperaturen beeinträchtigen, es mithin mehr roth- als kaltbrüchig machen. Sie sind es, wodurch das Kupfer bei der Bearbeitung unter dem Hammer so hart und spröde wird, dass es wiederholt ausgeglüht werden muss.

Schwefel kommt nur im Schwarzkupfer, nie, nach Karsten, im hammergaaren Kupfer vor.

Eisen findet sich in fast allen Kupferarten; schon sehr kleine Mengen sollen das Kupfer sehr roth- und kaltbrüchig machen, was indessen noch der Bestätigung bedarf.

Zink scheint die Eigenschaften des Kupfers bei gewöhnlicher Temperatur wenig zu verändern, aber schon ein Gehalt von 0,6 p.C. verursacht, dass es in der Glühhitze unter dem Hammer Kantenrisse bekommt.

Zinn und Wismuth haben dieselbe Wirkung schon bei 0,25 p.C., während 0,3 p.C. das Metall noch nicht in merklichem Grade kaltbrüchig machen.

Silber scheint durchaus nicht nachtheilig zu sein, wenigstens hat es in einer Menge von 0,8 p.C. keinen irgendwie schädlichen Einfluss, der sich auch bei seiner Geschmeidigkeit nicht voraussetzen lässt.

Blei hingegen ist eine sehr schädliche Beimischung und bewirkt sowohl Roth- wie Kaltbruch, obwohl jenen in etwas höherem Grade. Schon 1 p.C. macht das Kupfer zur Bearbeitung in den verschiedensten Temperaturen unbrauchbar; 0,3 p.C. veranlassen Rothbruch, und 0,1 p.C. bewirkt wenigstens, dass es zu feinem Blech und Draht untauglich ist. Da alle sogenannten Saigerkupfer etwas Blei enthalten, so gehören sie hiernach zu den schlechteren Sorten.

Nickel findet sich in vielen Gaarkupfern, die von Kupferschiefern herstammen, zu 0,2 — 0,3 p. C. Es scheint nicht nachtheilig zu sein, bewirkt aber, dass das aus einem solchen Kupfer dargestellte Messing eine weissere Farbe besitzt. Auch Nickeloxyd hat man in kleinen Krystallen in und auf dem Kupfer gefunden. Es macht dasselbe spröde, so dass das Blech leicht reisst.

Arsenik und Antimon haben beide eine sehr schädliche Wirkung, insofern sie das Kupfer in allen Temperaturen sehr spröde machen. Insbesondere lässt sich das Antimon beim Gaarmachen nie vollständig entfernen.

An Orten, wo antimonhaltige Kupfererze verschmolzen werden, wie z. B. auf dem Harze zu Andreasberg und auf der Ocker, hat man die Bildung eines merkwürdigen Produkts beobachtet, welches den Namen Kupferglimmer führt. Es ist von Hausmann und Beneke beschrieben und von Stromeyer, Borchers und von mir *) untersucht worden. Das Gaarkupfer ist nämlich sehr blasig, und mit dünnen krystallinischen röthlich-gelben Blättchen bedeckt und zum Theil davon durchdrungen, welche beim Auflösen des Kupfers in Salpetersäure zurückbleiben. Sie zeigen sich insbesondere an demjenigen Kupfer, welches nach der Scheidung des Bleis gewonnen wird, aus Krätzkupfer, oder aus dem, welches durch Zugutemachen der Schlacken fällt, die beim Verblasen von Schwarzkupfer sich bilden.

Die Menge des Kupferglimmers im Harzer Kupfer fanden Stromeyer und Beneke = 4 p. C. Er ist für sich goldgelb, durchscheinend, unschmelzbar (schmilzt im Sauerstoffgebläse), hat ein spec. Gew. = 5,783, färbt sich beim Erhitzen dunkler, und löst sich in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und in Königswasser auf. In Wasserstoffgas reducirt er sich zu einer röthlichgrauen Metalllegirung. Arsenik enthält er nicht, wie man häufig geglaubt hat. Wohl aber enthält das Kupfer, in welchem er vorkommt, etwas Arsenik, da Borchers fand, dass beim Auflösen des glimmerhaltigen Kupfers neben dem Kupfer-

*) Hausmann und Stromeyer in Schweigg. Journ. Bd. 19. S. 241. — Beneke und Borchers in Poggend. Ann. Bd. 41. S. 333. — Rammelsberg, ebendas. Bd. 79. S. 465.

glimmer etwas arsenikhaltiges Antimonoxyd ausgeschieden wird, etwa 1 p.C. Antimon im Kupfer entsprechend.

Die Zusammensetzung des Kupferglimmers von der Oekerhütte nach Stromeyer und Borchers, und des von Andreasberg nach meinen Versuchen ist:

	Stromeyer.	Borchers.	Rammelsberg.
Kupfer	44,74	35,16	34,63
Nickel	—	23,07	23,00
Blei	3,76	—	—
Antimon	30,16	21,06	22,40
Silber	0,14	—	—
Eisen	0,05	—	—
Kieselsäure und Thonerde	1,58	—	—
Sauerstoff		18,67	18,31
		98,96	98,34

Stromeyer hatte, wie aus seinen Versuchen hervorgeht, den Nickelgehalt offenbar übersehen. Er nahm das Kupfer als Oxydul, das Antimon als antimonsaures Antimonoxyd an, was sich nicht mit dem Sauerstoffgehalt der Verbindung vereinigen lässt. Auch möchten die relativen Mengen der Bestandtheile nicht zuverlässig sein. Die beiden neueren Versuche zeigen mit grosser Uebereinstimmung, dass Kupfer und Antimon als Oxyde vorhanden sind, denn sie geben:

	B.	R.
Kupferoxyd	44,28	43,08
Nickeloxyd	30,61	29,23
Antimonoxyd	25,11	26,57
	100.	99,18

Hiernach ist der Kupferglimmer eine sehr basische Verbindung, der Formel $(\dot{C}u, \dot{N}i)^{12}\ddot{S}b$ entsprechend.

Kohlenstoff kommt im Kupfer, jedoch nie in grösserer Menge, dann vor, wenn dasselbe im Heerd oder Flammofen lange der reducirenden Wirkung von Kohle ausgesetzt war. Solches Kupfer, welches man noch nicht hammergaar oder zu jung nennt, ist so rothbrüchig, dass es bei 0,2 p.C. Kohlenstoff in schwacher Glühhitze unter dem Hammer zerfällt, und schon bei 0,05 p.C. treten Schiefer und Kantenrisse ein. Zwar zeigt sich dieser schädliche Einfluss bei der Bearbeitung

das Kupfers in gewöhnlicher Temperatur sehr wenig, allein der Kohlenstoffgehalt bewirkt doch, dass es beim Ausstrecken eine Sprödigkeit erlangt, die man durch mässiges Glühen nicht beseitigen kann, weshalb es zu feinen Arbeiten untauglich ist. Noch mehr tritt der Rothbruch bei Kupfern hervor, die ausser Kohlenstoff noch Blei, Zink oder Antimon enthalten, und die dann auch immer zugleich kaltbrüchig sind. Es scheint, dass ein Kohlenstoffgehalt überhaupt unreines Kupfer in höherem Grade verschlechtert als reines.

Nach Karsten ist 0,2 p. C. das Maximum des Kohlengehalts im Kupfer, welches man mit Kienruss im Tiegel geglüht und geschmolzen hatte. Alles kohlenhaltige Kupfer zeigt eine gestrickte Oberfläche.

Kupferoxydul. Es wurde schon angeführt, dass das Kupfer, wenn es in Heerden oder Flammöfen längere Zeit der Wirkung des Luftstroms ausgesetzt wird, sich mit Kupferoxydul mengt, und dann übergaar heisst. Alles übergaare Kupfer ist roth- und kaltbrüchig, doch letzteres mehr als jenes. Bei 1,1 p. C. Kupferoxydul erhält es Schiefer und Kantenrisse, und bei $1\frac{1}{2}$ p. C. tritt dies auch bei seiner Bearbeitung in der Hitze ein. Indessen ist der Einfluss des Kupferoxyduls auf die Eigenschaften von reinem und von unreinem Kupfer ein sehr verschiedener. Das mit fremden Metallen verunreinigte wird nämlich durch einen selbst bis 2 p. C. steigenden Oxydulgehalt weniger rothbrüchig, so dass es sogar nothwendig ist, solche unreine Kupfersorten stark übergaar zu machen, um ein möglichst festes Metall zu erlangen, in welchem die Wirkung des Kupferoxyduls derjenigen der fremden Metalle so zu sagen das Gleichgewicht hält. Ein unreines hammergaares Kupfer würde also in Betreff des Kupferoxydulgehalts möglicherweise ein sehr übergaares reines Kupfer sein, und wenn wir überhaupt die Beimischung von Kupferoxydul als den Zustand der Uebergaare bezeichneten, so konnte sich dies natürlich nur auf reines Kupfer beziehen.

Ob es eine Grenze für den Gehalt an Oxydul im Kupfer giebt, ist nicht bekannt; in absichtlich höchst übergaar gemachtem fand ich 15—19 p. C.

Die verschiedene Qualität des Kupfers und der Zustand der Gaare werden in der Regel nach der Farbe, dem Glanz und

der Textur beurtheilt. Reines hammergaares Kupfer, d. h. solches, was bei Abwesenheit oder doch nur Spuren fremder Metalle zugleich weder Kohlenstoff noch Kupferoxydul enthält, zeigt in gegossenen Stücken einen rein kupferrothen Bruch, der zackig und metallisch glänzend ist. Geschmiedete Stäbe sind, wie beim Eisen, sehnig im Bruch, zugleich aber ganz homogen in Betreff der Farbe und des Glanzes der Sehnen, die nicht getrennt, sondern gleichmässig neben einander liegen. Unreines Kupfer, welches weder Kohlenstoff noch Oxydul enthält, mithin nicht hammergaar ist, zeigt eine unreine Farbe, eine mehr schuppig-körnige Textur, deren einzelne Theile sich unterscheiden lassen, und im reflektirten Licht ein gewisses mattes Ansehen. Geschmiedet bleibt es noch immer körnig, wiewohl diese und die übrigen Kennzeichen mit dem Gehalt an fremden Metallen sich ändern und Uebergänge bis zu denen des reinsten Kupfers statthaben. Uebergaares reines Kupfer, welches durch einen Gehalt an Kupferoxydul dem hammergaaren unreinen gleichkommt, hat auch die Eigenschaften dieses letzteren. Beide sind im Bruch ziegelroth und matt; geschmiedet, zeigen sie vereinzelte sehnige Stellen; je grösser der Gehalt an Kupferoxydul, um so mehr tritt eine bräunlichrothe Farbe, ein schuppiges Gefüge und ein mattes Ansehen hervor. Kohlenstoffhaltiges Kupfer zeigt in Gussstücken einen sehr grobkörnigen zackigen Bruch, einen gelblichen Schimmer und verhältnissmässig starken Glanz; geschmiedet, ist es sehr gleichartig sehnig.

Kupfererze.

Die wichtigsten Kupfererze sind folgende:

1. Gediegen Kupfer, an den meisten Orten nur sehr untergeordnet, oft ein Begleiter des Oxyduls.

2. Rothkupfererz, Kupferoxydul, $\dot{C}u$, in Formen des regulären Systems krystallisirt, hochroth in's Bleigraue. Kupfergehalt = 88,78 p. C.

3. Kupferlasur, eine Verbindung von kohlensaurem Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat, $2\dot{C}u\ddot{C} + \dot{C}u\dot{H}$; blau, in zwei- und eingliedrigen Krystallen. Kupfergehalt = 55,16 p. C.

4. Malachit, dieselbe Verbindung mit halb so viel Car-

bonat, $\dot{Cu}\ddot{C} + \dot{Cu}\dot{H}$, grün, meist derb. Gehalt = 57,[illegible] p.C. Metall.

5. Kupferglanz (Kupferglas), das natürliche Sulfuret, $\acute{Cu}$, meistens etwas Schwefeleisen enthaltend. Grauschwarz, zweigliedrig oder derb. Kupfergehalt des eisenfreien = 79,[illegible] p. C.

6. Buntkupfererz, eine Verbindung von Kupfersulfuret und Eisensesquisulfuret, $\acute{Cu}^3 \overset{\prime\prime\prime}{Fe}$, in regulären Formen, rothbraun, häufig blau angelaufen; das derbe ist fast immer mit Kupferglanz und Kupferkies gemengt. Kupfergehalt nach der Formel = 55,74 p.C.

7. Kupferkies, dieselbe Verbindung, nur $\frac{1}{3}$ so viel Kupfersulfuret enthaltend, $\acute{Cu}\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$, hemiedrisch viergliedrig und derb. Kupfergehalt = 34,81 p.C.; häufig mit Schwefelkies gemengt. Ist das wichtigste aller Kupfererze.

8. Bournonit, $\acute{Cu}^3 \overset{\prime\prime\prime}{Sb} + 2\acute{Pb}^3 \overset{\prime\prime\prime}{Sb}$, oder $(\acute{Cu}, \acute{Pb})^3 \overset{\prime\prime\prime}{Sb}$, schon bei den Bleierzen angeführt, zweigliedrig, = 12,76 p.C. Kupfer.

9. Fahlerz, Verbindungen von Kupfersulfuret, und den mit ihm isomorphen Sulfureten von Silber, Eisen und Zink als Basen mit Schwefelantimon oder Schwefelarsenik als Säure, nach der Formel $(\acute{Cu}, \acute{Ag}, \acute{Zn}, \acute{Fe})^4 (\overset{\prime\prime\prime}{Sb}, \overset{\prime\prime\prime}{As})$, hemiedrisch regulär krystallisirend; ist oft frei von Silber und enthält dann das Maximum von Kupfer, 48 p.C., während in den silberreichsten Fahlerzen dieser Gehalt bis auf 15 p.C. sinkt, das Silber aber 31 p.C. beträgt.

Ausser diesen werden als Begleiter derselben noch andere kupferhaltige Mineralien verschmolzen, deren Quantität jedoch verhältnissmässig gering ist, wie z. B. die Phosphate, Arseniate, das Kieselkupfer, Atakamit (basisches Chlorid), Silberkupferglanz, Zinnkies, Nadelerz, Kupferantimonglanz u. s. w.

Die Kupfererze kommen grösstentheils auf Gängen und Lagern in krystallinischen Gesteinen und im Thonschiefer- und Grauwackengebirge vor, und sind in der Regel von Bleiglanz, Blende, Quarz, Kalkspath, Spatheisenstein begleitet. Auch auf sekundärer Lagerstätte, in Sandsteinen, finden sich die oxydirten Verbindungen. Eigenthümlich ist die Anhäufung geschwefelter Kupfererze im Kupferschiefer der Zechsteinformation.

Abgesehen von dem gediegenen Kupfer zerfallen alle Kupfererze in zwei Klassen:

1. Oxydirte Erze, wie Rothkupfererz, Malachit und Kupferlasur; und 2. geschwefelte Erze (kiesige Erze), wie die übrigen. Dieser Unterschied begründet eine verschiedene metallurgische Behandlung, insofern die Ausbringung des Kupfers aus den ersteren eine blosse Reduktion mittelst Kohle ist. Bei weitem die grösste Menge wird indessen aus den geschwefelten Erzen gewonnen, deren Verarbeitung zugleich viele theoretisch wichtige Punkte einschliesst.

Darstellung des Kupfers aus geschwefelten Erzen.

Der speciellen Beschreibung einzelner ausgezeichneter Beispiele möge eine allgemeine Uebersicht der bei allen wiederkehrenden Operationen vorangeschickt werden, um den Gang derselben und ihre Resultate leichter übersehen zu können.

Die erste Arbeit, welcher geschwefelte Kupfererze unterworfen werden, ist ein Rösten oder Brennen. Dadurch verliert das Erz einen Theil seiner flüchtigen Bestandtheile, nämlich einen Theil Schwefel, Arsenik, Antimon, Wasser, Kohlensäure und Bitumen (kohlige, organische Reste, wie sie z. B. im Kupferschiefer vorkommen). Ferner wird ein Theil Schwefeleisen der Erze in Eisenoxyd verwandelt.

Dem Rösten folgt ein Schmelzen der Erze mit den nöthigen Zuschlägen (Kalkstein, Flussspath, Schlacken). Dieser Prozess heisst die Roharbeit, und seine Produkte sind Kupferstein (Kupferrohstein) und Rohschlacken. Indem die vorhandenen Erden mit der Kieselsäure und dem zu Oxydul reducirten Eisenoxyd zusammenschmelzen und die Rohschlacken erzeugen, repräsentirt der Rohstein das Erz im reinen Zustande, oft durch Verschlackung von Eisen selbst schon etwas reicher an Kupfer. Es ist eine sehr wichtige Erfahrung, dass kein Antheil von Kupfer in die Schlacken und also verloren geht, so lange die Beschickung noch mehr Schwefel enthält, als das Kupfer bedarf; die grosse Verwandtschaft dieses Metalls zum Schwefel bewirkt, dass, wenn auch beim Rösten sich etwas von ihm oxydirt hat, beim nachfolgenden Verschmelzen doch wieder Schwefelkupfer entsteht, wenn nur noch hinreichend viel Schwefeleisen vorhanden ist, da Kupferoxyd und Schwefeleisen sich zu Schwefelkupfer und Eisenoxydul zersetzen. Der Schwefel ist also gleichsam ein Ansammlungsmittel für das Kupfer, und

deshalb können auch arme geschwefelte Kupfererze mit viel grösserem Vortheil zu Güte gemacht werden, als arme oxydirte Erze, und man pflegt daher auch letztere mit Schwefelkies zu verschmelzen, um den ganzen Kupfergehalt im Rohstein zu concentriren. Andererseits folgt hieraus, dass das Rösten geschwefelter Erze nie so weit getrieben werden darf, dass es nachher für das Kupfer an Schwefel fehlt, und um so schwächer sein muss, je weniger Eisen die Erze enthalten, oder im Fall ihnen oxydirte Erze beigemengt sind.

Der Rohstein ist ein Gemenge von Schwefelmetallen, unter denen die des Kupfers und Eisens natürlich vorherrschen, doch variirt sein Kupfergehalt nach der Beschaffenheit der Erze ausserordentlich. Zink, Nickel, Kobalt, Silber, Blei, Arsenik, Antimon finden sich in vielen Fällen gleichfalls in ihm vor.

Es scheint beim ersten Anblick einfacher, die Kupfererze so stark zu rösten, dass sie den grössten Theil ihres Schwefels verlieren, und dann durch ein erstes Verschmelzen sogleich metallisches, d. h. Schwarzkupfer zu produciren. Indessen ist dies nicht thunlich, theils weil dann eine gewisse Menge des oxydirten Kupfers verschlackt wird, theils aber, und ganz besonders, weil das so erhaltene Schwarzkupfer höchst unrein ausfällt und beim Gaarmachen ein Kupfer von viel schlechterer Beschaffenheit liefert, als wenn die Reduktion zu Metall erst später, nach mehrfachen Zwischenoperationen, herbeigeführt wird. Ueberhaupt ist es für die Qualität des Kupfers vortheilhafter, viel von einem ärmeren, als wenig eines reichen Rohsteins zu erzeugen.

Arsenikhaltige Kupfererze müssen nun allerdings zur Entfernung des Arseniks stark geröstet werden. Dann aber bildet sich bei der Roharbeit, in Folge der Reduktion der entstandenen arseniksauren Salze (denn nicht alles Arsenik verflüchtigt sich in Form von arseniger Säure) durch die Kohle eine Legirung von Arsenik mit Kupfer, Eisen u. s. w., welche Kupferspeise (Arsenikkönig) heisst und sich unter dem Rohstein sammelt. Auch Antimon verhält sich ähnlich. Unter gewissen Umständen bilden sich auch Legirungen von Eisen mit elektronegativen Körpern, wie Arsenik, Antimon, Phosphor, Molybdän, welche aber nur wenig Kupfer enthalten und Eisensauen heissen.

Der Rohstein wird geröstet. Waren die Erze sehr rein, so wird der geröstete Rohstein sogleich verschmolzen, und liefert dann Schwarzkupfer, eine gewisse Menge Stein, den man Dünnstein nennt, und Schwarzkupferschlacke. Wenn dies geschehen soll, so muss der Rohstein so stark geröstet werden, dass fast alles Schwefelkupfer in Oxyd verwandelt ist, welches dann durch die Kohle reducirt wird. Da nun aber immer noch eine gewisse Menge Schwefelkupfer in dem gerösteten Stein bleibt, auch etwas schwefelsaures Kupferoxyd, welches beim Schmelzen wieder zu Schwefelmetall reducirt wird, so fällt neben dem Schwarzkupfer stets ein sehr kupferreicher Stein, der Dünnstein.

Bei minder reinen und ärmeren Erzen würde aber selbst das so entstehende Schwarzkupfer noch sehr unrein ausfallen; man röstet daher den Rohstein weniger stark, und verschmilzt ihn mit Schlackenzusätzen, wodurch man einen reineren und kupferreicheren Stein erhält.

Diese Arbeit heisst das Concentriren oder Spuren, und der neuentstehende Stein heisst Concentrationsstein oder Spurstein. In diesem Falle werden beim Rösten nur Schwefeleisen und andere Schwefelmetalle oxydirt, deren Oxyde in die Schlacke (Spurschlacke) übergehen. Erst dann röstet man den Stein stärker, damit er beim Verschmelzen Schwarzkupfer und Dünnstein giebt.

Bei den nämlichen Erzen ist das direkt dargestellte Schwarzkupfer fast unbrauchbar, das aus Rohstein besser, aus Concentrationsstein gut, und aus Dünnstein vortrefflich.

Es ist klar, das die Zuschläge, welche beim Verschmelzen gerösteter Kupfersteine zu Concentrationsstein oder Schwarzkupfer angewandt werden, so gewählt werden müssen, dass das Eisenoxydul und andere basische Oxyde von ihnen aufgenommen werden. Man wählt in der Regel Schlacken der eigenen Arbeiten für diesen Zweck, die aber hiernach Bi- oder Trisilikate sein müssen. Oft passen die Rohschlacken hierzu ganz gut, während umgekehrt bei der Roharbeit mit quarzreichen Erzen Stein- und Schwarzkupferschlacken, d. h. Singulosilikate, die besten Dienste leisten.

Das Verschmelzen der Kupfererze geschieht entweder in Schacht- oder Flammöfen; jene sind seit langer Zeit auf dem

Continent im Gebrauch; dieser bedient man sich in England ausschliesslich auch beim Rösten der Erze und zum Garmachen des Kupfers.

A. Verschmelzen der Kupfererze in Schachtöfen.

Als Beispiele mögen der Kupferschmelzprozess zu Fahlun in Schweden und die Kupferschieferarbeit im Mansfeldischen und zu Riechelsdorf in Hessen dienen, die durch ihre Ausdehnung und das Eigenthümliche ihrer Ausführung vor allen anderen lehrreich sind.

I. Der Kupferschmelzprozess zu Fahlun.

Das Fahluner Bergwerk, eins der berühmtesten der Welt, besteht seit alten Zeiten, und erreichte in der Mitte des 17. Jahrhunderts seine grösste Blüthe. Später verminderte sich in Folge mancherlei Unglücksfälle und des abnehmenden und schwieriger zu gewinnenden Erzreichthums die Produktion, und während vor 100 Jahren noch 98 Schmelzhütten dort im Betrieb standen, hat sich ihre Zahl jetzt auf etwa 20 vermindert.

Der Kupferkies, welcher ein mächtiges Lager im Gneis bildet, ist von Schwefelkies und Quarz begleitet, und je nach dem Vorherrschen des einen oder anderen theilt man die Erze in kiesige und quarzige. Bleiglanz, Blende, Arsenikkies, Hornblende, Granat, Kalkspath, sind neben anderen selteneren die übrigen zugleich vorkommenden Mineralien. Der Kupfergehalt der Erze variirt von $\frac{1}{2}$—30 p. C., beträgt aber im Durchschnitt nur 2 — 3 p. C.

Die Erze werden geröstet; man mengt sodann 2 Th. kiesiges und 1 Th. quarziges Erz, und beschickt sie mit 10 — 30 p. C. Schwarzkupferschlacken. Die Roharbeit (das Suluschmelzen) erfolgt in etwa 8 Fuss hohen Schachtöfen mit senkrechten Wänden, die drei neben einander liegende Formen, ein weites Gestell mit offener Brust, also einen Vorheerd, und einen Vortiegel haben. Ein Abstich erfolgt innerhalb 20 — 40 Stunden, und beträgt 25 — 60 Ctr. Von 100 Ctr. Beschickung erhält man in der Regel 14 — 18 Ctr. Rohstein und 65 — 75 Ctr. Schlacken. Den Schmelzgang leitet man, indem man das Verhalten der Schlacke beobachtet, durch Zusatz der

einen oder anderen Erzsorte. Ist in der Beschickung zu wenig Kieselsäure enthalten, so bildet sich eine strengflüssige Schlacke, welche sich nicht gut vom Stein trennt, und die Ofenwände werden stark angegriffen.

Der Rohstein enthält im Mittel 8 — 12 p. C. Kupfer. Seine Zusammensetzung ergiebt sich aus folgenden Analysen:

	1. Bergsten.	2. Derselbe.	3. Winkler.	4. Johnsen.
Schwefel	26,85	26,07	26,70	24,62
Kupfer	8,32	8,85	9,81	12,00
Eisen	62,26	60,29	58,14	55,85
Zink	1,23	1,09	1,44	2,92
Blei	—	Spur	0,58	3,96
Kieselsäure	0,07	1,78	1,95	0,20
Talkerde	0,44	0,81	98,62	99,55
	98,67	98,89		

Berechnet man die zur Bildung von $\acute{C}u$, $\acute{Z}n$, $\acute{P}b$ erforderlichen Schwefelmengen, so erhält man:

für				
Kupfer	2,11	2,25	2,48	3,04
Zink	0,61	0,54	0,71	1,44
Blei	—	—	0,09	0,62
	2,72	2,79	3,28	5,10

Es bleiben mithin für das Eisen an Schwefel übrig:

23,63	23,28	23,41	19,52

und es verhalten sich dann die Aeq. von Eisen und Schwefel in:

$$1. = 18 : 11{,}7 = 3{,}08 : 2$$
$$2. = 17{,}2 : 11{,}6 = 3{,}00 : 2$$
$$3. = 16{,}6 : 11{,}6 = 2{,}9 : 2$$
$$4. = 16 : 9{,}7 = 3{,}3 : 2$$

d. h. = 3 : 2. Das Eisen ist mithin als $\acute{F}e + \acute{\acute{F}}e$ vorhanden. Rechnet man nun die übrigen Sulfurete dem Eisensulfuret hinzu, so würden die Steine

No. 1. 2. und 3 = $(\acute{F}e, \acute{C}u, \acute{Z}n, \acute{P}b)^5 \, \acute{\acute{F}}e^4$,

No. 4. aber = $(\acute{F}e, \acute{C}u, \acute{Z}n, \acute{P}b)^3 \, \acute{\acute{F}}e^2$

sein.

Die Rohschlacken (Suluschlacken) sind schwarz, strah-

lig oder blättrig, selbst in der Form des Augits krystallisirt. Ihre Zusammensetzung ergeben folgende Analysen:

	1. Bredberg.	2. Starbök.	3. Olsen.
Kieselsäure	44,72	45,35	45,53
Thonerde	4,59	3,58	4,22
Eisenoxydul	44,88	43,56	45,61
Talkerde	1,20	7,26	3,50
Kalkerde	3,50	—	—
	98,89	99,74	98,86

Die Sauerstoffmengen der Basen Ṙ, der Thonerde und der Kieselsäure sind hier folgende:

1. = 11,42 : 2,05 : 23,23 = 11,42 : 25,28
2. = 12,51 : 1,67 : 23,56 = 12,51 : 25,23
3. = 11,49 : 1,97 : 23,66 = 11,49 : 25,63

Es sind mithin Bisilikate, wie es der Augitform zufolge sein muss.

Mehr oder minder ähnlich sind die Rohschlacken von Garpenberg und Näfvequarn, nach den Analysen von Bredberg, nur sind die letzteren viel ärmer an Eisen, weil man dort ungeröstete Erze verschmilzt *).

Der Rohstein wird in Stadeln viermal geröstet, was 5 bis 7 Wochen dauert, und dann in Oefen, deren Schmelzraum viel enger ist, indem man häufig den der Rohöfen mit feuerfesten Steinen ausmauert, mit einem Zusatz von Quarz oder geröstetem quarzigem Erz verschmolzen. Je nach dem Gange des Schmelzprozesses, der Beschaffenheit der Schlacke, und des Kupfers wird entweder Quarz, oder gerösteter, oder selbst ungerösteter Stein aufgegeben. Jeder in 30 — 50 Stunden erfolgende Abstich liefert 20 — 30 Ctr. Schwarzkupfer, höchstens $\frac{1}{4}$ desselben meistens aber viel weniger an Dünnstein oder Kupferlech, und Schlacken.

Das Fahluner Schwarzkupfer enthält 70 — 90 p. C. Kupfer, ausserdem Eisen, etwas Zink, Blei, Arsenik und Schwefel. Seine fernere Behandlung s. unter dem Abschnitt vom Gaarmachen des Kupfers.

---

*) Winkler, Erfahrungssätze über die Bildung der Schlacken. Freiberg 1827. S. 40.

Der Dünnstein besteht nach Johnsen aus:

Schwefel	24,50
Kupfer	57,73
Eisen	17,28
Zink	0,74
	100,25

Da das Kupfer 14,65, das Zink 0,36 Schwefel aufnimmt, so bleiben für das Eisen 9,49 Schwefel übrig d. h. 1 At. von jedem, so dass Eisensulfuret vorhanden ist. Die Zusammensetzung des Fahluner Dünnsteins lässt sich hiernach durch $\left.\begin{matrix}Fe\\Zn\end{matrix}\right\}$ Cu bezeichnen.

Er wird sehr oft, bis zu 18 mal geröstet, und mit dem gerösteten Rohstein verschmolzen.

Die Schwarzkupferschlacken sind bräunlich schwarz, glänzend, krystallinisch, strahlig im Bruch, ja zuweilen mit kleinen Krystallen in Höhlungen bedeckt. Eine von Winkler untersuchte Probe bestand aus:

			Sauerstoff
Kieselsäure	32,79		17,04
Eisenoxydul	66,12	14,68	15,30
Talkerde	1,58	0,62	
Kupfer	Spuren		
	100,49		

Diese Schlacke ist also ein Singulosilikat, und muss die Form der Eisenfrischschlacke haben.

II. Der Mansfelder Kupferschieferprozess.

Zwischen dem Rothliegenden und dem Zechstein findet sich besonders an dem Südostrande des Harzes das Kupferschieferflötz (bituminöser Mergelschiefer), dessen Metallgehalt der Gegenstand eines höchst interessanten Gruben- und Hüttenbetriebs ist. Von grau- oder bläulich schwarzer Farbe, ist der Schiefer ein inniges Gemenge von Thon, Kalk und bituminöser organischer Substanz, welche ihn färbt. Berthier fand eine Probe folgendermassen zusammengesetzt:

Kieselsäure	40,0
Thonerde	10,7
Eisenoxyd	5,0

Kohlens. Kalk	19,5
Kohlens. Talkerde	6,5
Kupferkies	6,0
Kali	2,0
Wasser und Bitumen	10,3
	100.

Allein nicht alle Schiefer sind erzhaltig. Die metallischen Verbindungen finden sich in ihm theils in äusserst feiner Vertheilung, theils hie und da in grösseren und kleineren Parthieen ausgesondert. Es sind nicht blos Kupfererze, wie Kupferkies, Kupferglanz, Buntkupfererz, seltener Kupferlasur und Malachit, sondern auch Schwefelkies, Zinkblende, Arseniknickel, so wie Blei-Kobalt-Molybdän- und Vanadinverbindungen. Die ersteren sind in der Regel silberhaltig, so dass die Scheidung des Silbers vom Kupfer hier ein besonderer Theil der hüttenmännischen Arbeiten ist.

Der Kupfergehalt der Schiefer ist verschieden; die der oberen (Eisleber-) Reviere enthalten bei 3—5 Zoll Mächtigkeit, wenn sie noch schmelzwürdig sein sollen, wenigstens 2½ ℔ Kupfer im Ctr. (von 110 ℔), im Durchschnitt aber 2½—3½ ℔, selten 4¼—5 ℔; und 1 Ctr. dieses Kupfers enthält 18 bis einige 20 Lth. Silber. Auf den unteren (Gerbstädt-Hettstädter-) Revieren beträgt der Kupfergehalt der 4—5 Zoll mächtigen Schiefer 2¼—5 ℔, und der Silbergehalt des Kupfers 16—19 Lth. Bei Sangerhausen liegt über dem eigentlichen Kupferschiefer eine kalkreichere Schicht, die Noberge, welche gleich den Schiefern verschmolzen werden, wenn sie mindesten 1¾ ℔ Kupfer im Ctr. enthalten. Das Hangende derselben, eine Kalkschicht, heisst das Dach, und enthält Körner von Kupferglanz, so dass es schon bei 1⅜—1¾ ℔ Kupfer im Ctr. mit zum Verschmelzen kommt, und zur Bildung der Schlacken wesentlich beiträgt. Das Liegende des Kupferschiefers ist ein hellgefärbter Sandstein, das Weissliegende, ein Conglomerat von Quarzkörnern mit thonigem oder kalkigem Bindemittel. Die dem Schiefer zunächstliegende Schale führt den Namen Sanderze, weil sie geschwefelte Kupfererze enthält, jedoch in solcher Vertheilung, dass die oberste ½ Zoll mächtige Lage bis 12 ℔ Kupfer im Ctr. liefert, 2 bis 3 Zoll tiefer aber nur etwa 2 ℔. Diejenigen Sanderze, welche mindestens

4 % enthalten, werden zerschlagen, und mit den Schiefern verschmelzen, die ärmeren aber aufbereitet. Der mittlere Gehalt der schmelzwürdigen Sanderze ist ungefähr $5\frac{1}{2}$ — $6\frac{1}{2}$ % Kupfer.

Das Brennen der Schiefer. Um Wasser, Kohlensäure und Bitumen zu entfernen, und die Masse lockerer zu machen, werden die Schiefer in offenen Haufen auf einer Unterlage von Wellholz und Reisern gebrannt. Solche Haufen enthalten 15—24000 Ctr., und brennen 8—12 Wochen, ja bei ungünstiger Witterung selbst noch länger. Vermöge ihres Bitumengehalts brennen sie sich leicht. Zugleich verflüchtigt sich ein wenig Schwefel als schweflige Säure, und etwas Eisen oxydirt sich. Die gebrannten Schiefer sind grauweiss oder gelblichgrau, aufgeblättert, und haben am Volum $\frac{1}{10}$, am Gewicht $\frac{1}{8}$ verloren. Zwei Proben gebrannter Schiefer gaben bei der Analyse nach Berthier:

Kieselsäure	50,6	43,8
Thonerde, Talkerde	23,4	17,2
Kalkerde	7,8	18,0
Kupferoxyd	2,8	2,5
Eisenoxyd *)	9,0	7,2
Schwefel	4,0	2,4
Glühverlust	0,8	6,0
	98,4	97,1

Roharbeit. Die gebrannten Schiefer werden gattirt, die kalkigen mit den thonigen und mit 3—8 p.C. Flussspath und Concentrations- oder Schwarzkupferschlacken (in letzter Zeit mit Rückstandsschlacken von der Gottesbelohnungshütte) beschickt. Auf der Sangerhäuser Hütte mengt man 1 Th. Sanderze mit 2—3 Th. Schiefer und schlägt 20—22 p.C., selbst bis 30 p.C. Flussspath und ausserdem die genannten Schlacken zu. Die Oefen sind sogenannte Hohöfen von 16—18—21 Fuss Höhe, mit Rast und einem nach vorn geneigten Sohlstein. Jeder Ofen (Brillenofen) hat zwei Vortiegel, welche abwechselnd gefüllt werden. Das Brennmaterial besteht in Holzkohlen oder Coaks. Man schmilzt mit einer 6—8 Zoll langen Nase. Innerhalb $5\frac{1}{2}$ — 6 Stunden wird 1 Fuder = 60 Ctr. Schiefer durch-

*) Das Kupfer sämmtlich, das Eisen wohl grösstentheils nicht oxydirt vorhanden.

gesetzt; woraus 4 — 5 Ctr. Rohstein mit 40 — 45 Pfund Kupfer und 130 — 145 Grän Silber im Ctr. und ausserdem Rohschlakken erhalten werden. Sie werden in den Vortiegeln von der Oberfläche des Steins abgezogen und theils zum Formen von Schlackensteinen, theils zum Kochen und Heitzen benutzt *).

Der Rohstein muss auch hier als das von den nicht metallischen Beimengungen befreite Erz der Schiefer betrachtet werden. Schwefel, Kupfer und Eisen sind seine Hauptbestandtheile, ausserdem aber finden sich Zink, Nickel, Kobalt, Blei, Silber, Antimon, Arsenik. Der Kupfergehalt des Rohsteins varirt sehr, und steigt oft auf mehr als 50 p. C. Seine Farbe ist entweder röthlichgrau, oder bläulichgrau. Er ist stets sehr deutlich krystallinisch, ja selbst zuweilen krystallisirt, und zwar in regulären Oktaedern.

Ich habe einen solchen Rohstein untersucht, der zum Theil in regelmässig aufeinandergewachsenen Oktaedern krystallisirt ist, und ein spec. Gew. = 4,73 besitzt. Er enthält:

Schwefel	26,76
Kupfer	47,37
Eisen	19,69
Zink mit etwas Nickel, Kobalt u. Mangan.	4,09
	97,91

Da die Schwefelmenge, welche das Kupfer zu $\overline{Cu}$ aufnimmt, fast genau gleich ist der, welche Eisen und Zink zur Bildung von $\acute{Fe}$ und $\acute{Zn}$ bedürfen, so ist dieser Stein im Wesentlichen eine Verbindung von je 1 At. Eisen- und Kupfersulfuret, $\overline{Cu}\,\acute{Fe}$, und hat die Form des reinen Kupfersulfurets, welches mit dem Eisensulfuret isomorph ist.

Noch deutlicher werden die Krystalle, wenn der Stein in kleineren Parthieen in die Gestübemasse eindringt und darin langsam erkaltet. Er bildet dann Combinationen des Oktaeders und Würfels mit sehr glatten glänzenden Flächen, und schon-

---

*) In Sangerhausen fallen von 1 Fuder Erzbeschickung 4, 6 — 6½ Ctr. Stein mit 56 — 60 Pfd. Kupfer und einigen 60 bis einigen 70 Grän Silber im Centner.

fen Kanten und Ecken. Sie haben die Farbe des Kupfernikkels, und sind zuweilen stahlblau angelaufen. Eine Probe eines solchen auf der Katharinenhütte bei Leimbach im J. 1833 gesammelten Steins gab mir bei der Analyse:

Schwefel	28,70
Kupfer	43,62
Eisen	23,35
Nickel, Kobalt, Zink	3,45
Kohle, erdige Theile u. Verl.	0,88
	100.

Auch dieser Stein besteht aus $\acute{\mathrm{Cu}}$ und $\acute{\mathrm{Fe}}$, enthält aber etwas mehr als 1 At. des letzteren, was bei der Isomorphie beider natürlich ist.

Heine fand den Rohstein der Sangerhäuser Hütte im J. 1831 bestehend aus:

Schwefel	26,44
Kupfer	52,44
Eisen	20,49
Blei	0,41
Silber	0,13
	99,91

Da das Kupfer an Schwefel 13,3, das Eisen 11,6, Blei und Silber 0,08 aufnehmen, so sind hier auf 7 $\acute{\mathrm{Cu}}$ etwa 6 $\acute{\mathrm{Fe}}$ vorhanden.

Der gewöhnliche Rohstein ist aber oft viel ärmer an Kupfer. So enthielt eine Probe ven der Kupferkammerhütte, welche von Soutzos in meinem Laboratorio untersucht wurde:

Schwefel	32,00
Kupfer	23,58
Eisen	38,42
Zink und Nickel etc.	5,67
	99,67

Hier erfordert das Kupfer 5,98, das Eisen 21,75, das Zink 2,8, Schwefel, so dass dieser Stein als $\acute{\mathrm{Cu}} + 4\,(\acute{\mathrm{Fe}}, \acute{\mathrm{Zn}}, \acute{\mathrm{Ni}})$ bezeichnet werden muss.

Heine hat im J. 1844 verschiedene Kupferrohsteine untersucht:

	a. Von der Oberhütte bei Eisleben.	b. Von der Mansfelder Hütte.	c. Von der Kupferkammerhütte.
Schwefel	24,58	25,50	27,80
Kupfer	48,25	42,10	31,70
Eisen	17,35	19,25	28,75
Zink	2,90	5,20	4,35
Nickel, Kobalt	0,80	1,05	1,25
Silber	0,30	0,27	0,16
Blei	1,05	1,50	0,65
Kieselsäure	1,55	1,15	1,65
	96,78	96,02	96,24

Das Fehlende besteht in kleinen Mengen Thonerde, Kalkerde, Talkerde, Molybdän, Phosphor etc.

Die Rohschlacke ist glasig, schwarz, dunkelgrün, bräunlich, grau oder blau gefärbt. Ihre Zusammensetzung stellen folgende Analysen dar:

	1. Berthier	2. Hoffmann. a.	2. Hoffmann. b.	3. Ebbinghaus.	4. Heine *) a.	4. Heine *) b.
Kieselsäure	49,8	48,22	50,00	54,13	53,83	57,43
Thonerde	12,2	16,35	15,67	10,53	4,43	[illegible],83
Kalkerde	19,2	19,29	20,29	19,41	33,10	23,40
Talkerde	2,4	3,23	4,37	1,79	1,67	0,87
Eisenoxydul	13,2	10,75	8,73	10,83	4,37	7,47
Kupferoxydul	—	0,75	0,67	2,03	0,25	0,30
Zinkoxyd	—	1,26	1,11	—	—	—
Fluor	1,1	—	—	—	2,09	1,97
	97,9	99,85	100,84	98,72	99,74	99,27

Die Sauerstoffgehalte sind:

*) No. 2 und 3 sind mit Proben von der Kupferkammerhütte in meinem Laboratorio gemacht. No. 4. sind Rohschlacken von Sangerhausen a) eine grüne glasige, bei stärkerem Flussspathzuschlag gefallen, b) eine graue poröse bimssteinartige.

	2 a.		2 b.		3.		4 a.		4 b.	
Kieselsäure	25,05		25,98		28,15		27,97		29,84	
Thonerde	7,64		7,31		4,92		2,07		3,65	
Kalkerde	5,48		5,76		5,52		9,41		6,66	
Talkerde	1,27		1,69		0,68		0,65		0,34	
Eisenoxydul	2,39	9,47	1,94	9,68	2,41	8,84	0,97	11,06	1,66	8,69
Kupferoxydul	0,08		0,07		0,23		0,03		0,03	
Zinkoxyd	0,25		0,22							

Der Sauerstoff sämmtlicher Basen steht zu dem der Kieselsäure in dem Verhältniss von 1 : 1,46 : 1,53 : 2,05 : 2,13 : 2,42, bald ein Gemenge von Singulo- und Bisilikaten, bald Bisilikate, bald ein Gemenge von diesen und von Trisilikaten andeutend. Rechnet man die Thonerde zur Säure, so geben die Analysen im Mittel Trisilikate (aluminate).

Nach Kersten enthalten die blauen Rohschlacken Vanadin und zuweilen Molybdän*).

Bei dem Schieferschmelzen bilden sich ausserdem eigenthümliche metallische Massen, sogenannte Eisensauen, welche den Schmelzraum oft so verengen, dass der Ofen ausgeblasen werden muss. Stücke von mehr als 20 Ctr. sind nicht selten, und ihre Entfernung ist bei ihrer Härte sehr beschwerlich. Etwas von ihnen fliesst mit den Schmelzprodukten in den Heerd, und sammelt sich unter dem Stein. Lange hielt man sie für metallisches Eisen; Berthier fand darin 89,4 Eisen, 7,8 Kobalt, 2,0 Kupfer und 1,8 Schwefel, aber erst Heine hat durch genaue Untersuchungen erwiesen **), dass sie, analog den Speisen, Verbindungen des Eisens, Kupfers, Nickels und Kobalts mit elektronegativen Körpern sind, welche zum grossen Theil aus Molybdän, sodann aus Phosphor, Schwefel und Kohlenstoff bestehen.

In der Regel haben sie das Ansehen eines sehr feinkörnigen, lichten grauen Roheisens; zuweilen aber sind sie silberweiss und dann gewöhnlich grobblättrig. Sie sind sehr hart, aber zugleich spröde, so dass sie sich pulvern lassen. Das specif. Gewicht ist bei grobkörnigen Abänderungen = 7,578 nach Heine, 7,218 nach Stromeyer; bei feinkörnigen = 7,883

---

*) Poggend. Ann. Bd. 51. S. 539.
**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 9. S. 177.

und 7,889 nach beiden Beobachtern. Sie schmelzen vor dem Löthrohr, besonders leicht die feinkörnigen (nach Stromeyer unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruchs). Salpetersäure und Königswasser lösen sie auf, wobei anfänglich schwarze Schüppchen sich ausscheiden, die der Säure länger widerstehen. Chlorwasserstoffsäure greift sie viel schwerer an; es entwickelt sich etwas Schwefelwasserstoff und die beim Auflösen von Kohleneisen entstehende riechende Verbindung, während eine kohlige Substanz sich abscheidet.

1. Grobkörnige, und 2. feinkörnige Varietät, nach Stromeyer. 3. Grobkörnige, 4. a und b feinkörnige, in dünnen Streifen jene durchziehend, nach Heine.

	1.	2.	3.	4. a.	4. b.
Kohle	0,38	0,48	1,415	1,809	0,871
Schwefel	2,06	0,92	0,085	0,461	0,596
Phosphor	1,25	2,27	6,044	4,583	3,514
Arsenik	1,40	2,47	—	—	—
Kiesel	0,35	0,39	—	—	—
Molybdän	9,97	10,19	9,133	27,327	28,485
Eisen	76,77	74,60	73,256	57,680	57,909
Nickel	1,15	1,28	4,631	} 5,500	3,418
Kobalt	3,25	3,07	0,772		0,670
Kupfer	3,40	4,32	1,788	2,488	2,446
Mangan	0,02	0,01	—	—	—
	100.	100.	97,124	99,348	97,909

Die von Stromeyer untersuchte Eisensau hatte man anfänglich für Meteoreisen gehalten *).

Berthier behauptete mit Unrecht, dass die Eisensauen den ganzen Kobaltgehalt der Erze aufnehmen, denn dieses Metall findet sich auch im Rohstein, von dem es in die Spursteine und die durch deren Auslaugen erhaltenen Vitriole übergeht.

Der Hauptbestandtheil der Eisensauen ist ohne Zweifel eine Verbindung von Molybdän und Eisen, (Nickel, Kobalt, Kupfer), die mit Phosphoreisen und Kohleneisen gemengt ist. Der Schwefel und ein Theil des Kupfers dürften eingemengtem Rohstein angehören.

*) Poggend. Ann. Bd. 28. S. 551.

Ein eigenthümliches Produkt der Mansfelder Hüttenprozesse, dessen Bildung mir jedoch nicht bekannt ist, zeichnet sich ebenso sehr durch sein Aeusseres als durch seine Zusammensetzung aus. Es sind prismatische doch nicht deutlich erkennbare Krystalle, die frei nebeneinanderstehen oder sich kreuzen, im Bruch silberweiss ins Graue, körnig, glänzend; sie sind magnetisch und an der Oberfläche theilweise mit schwefelsaurem Kupferoxyd bekleidet. Eine von mir schon vor längerer Zeit angestellte Analyse ergab:

Schwefel	9,43
Molybdän	8,40
Eisen	63,23
Kupfer	12,69
Kobalt mit Spuren von Nickel	8,22
	101,97

Die Verbindungsweise ist schwer zu deuten.

Die weitere Behandlung des Rohsteins ist doppelter Art. Der kupferreiche Rohstein wurde bisher sechsmal geröstet, und dann auf Schwarzkupfer verschmolzen. Der kupferarme dagegen wurde concentrirt, und der erhaltene Concentrations- oder Spurstein gleich dem reichen Rohstein geröstet und verschmolzen.

Nachdem man aber seit mehreren Jahren die Saigerung des silberhaltigen Schwarzkupfers aufgegeben, und eine andere Entsilberungsmethode des Kupferrohsteins eingeführt hat, wird letzterer nur noch auf der Kupferkammer- und Friedeburger Hütte behufs des Concentrationsschmelzens in zwei Feuern geröstet. Er enthält 30 — 35 ℔ Kupfer und 96 — 112 Grän Silber im Ctr., und liefert einen Concentrationsstein mit 48 bis einigen 50 ℔ Kupfer und 140 — 170 Grän Silber.

Man hat mit günstigem Erfolge versucht, den Kupferstein auf der Kupferkammerhütte im Flammofen zu concentriren, so dass später vielleicht diese Methode bei sämmtlichem Kupferstein Anwendung finden dürfte.

Das Rösten geschieht in gemauerten Stadeln, auf einer Unterlage von Holz und etwas Kohlen. Der Rohstein wird zerschlagen; der kupferarme erhält 4 Feuer.

Das Concentrationsschmelzen besteht darin, dass

man den gerösteten Stein mit 25 — 30 p. C. Rohschlacken verschmilzt. Die Theorie dieser Arbeit wurde oben S. 217 entwickelt. Man erhält dadurch Concentrationsstein oder Spurstein und Spurschlacken.

Der Spurstein hat die Zusammensetzung des reichen Rohsteins. Eine Probe von der Kupferkammerhütte, von Ebbinghaus in meinem Laboratorio untersucht, gab:

Schwefel	24,35
Kupfer	51,37
Eisen	18,67
Zink mit Nickel etc.	6,54
	100,93

Das Kupfer erfordert 13,03, das Eisen zu Fe 10,57, das Zink 3,23 Schwefel, zusammen 26,83, mehr als gefunden wurde, woraus folgt, dass ein Theil des Eisens als Fe vorhanden ist.

Die Spurschlacke ist mehr steinig als glasig, bläulichschwarz, wenig glänzend oder matt. Sie wird von Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Zwei Proben, die in meinem Laboratorio untersucht wurden, gaben:

	Wornum.	Sauerstoff	Hoffmann.	Sauerstoff
Kieselsäure	33,18	17,25	34,11	17,72
Thonerde	11,22	18,96	8,46	17,90
Eisenoxydul	32,03		37,68	
Kalkerde	17,14		13,38	
Talkerde	2,96		4,57	
Kupfer (theilweise als Cu	1,90		0,68	
Schwefel	nicht bestimmt		0,46	
	98,43		99,34	

Sie ist mithin ein Singulosilikat.

Der Spurstein sowohl als auch der reiche Rohstein wurden zerschlagen, und einer sechsmaligen Röstung unterworfen. Nach dem dritten, vierten und fünften Feuer wurden sie zur Gewinnung von Kupfervitriol ausgelaugt. Dies geschieht in grossen Kasten, welche so aufgestellt sind, dass die Lauge des einen in den nächsten tieferstehenden gelangt, um sich zu con-

centriren. Zuletzt dampft man sie in bleiernen Pfannen ein, und lässt sie in kupfernen Gefässen krystallisiren. Die Mutterlauge wird mit Rohlauge vermischt, krystallisirt, und dies nochmals wiederholt. Zuletzt bleibt eine dunkelgefärbte Mutterlauge, Schwarzlauge genannt. Aus dieser schiesst sogenannter schwarzer Vitriol an, ein Salz in oft ansehnlich grossen blauschwarzen Krystallen von der Form des Eisenvitriols (oft nur das rhombische Prisma mit der schiefen Endfläche; zuweilen ausserdem noch Zuschärfungsflächen aus der Diagonalzone der letzteren; noch schärfer geneigte vordere schiefe Endflächen, eine hintere, Abstumpfungen der stumpfen Seitenkanten des Prisma's u. s. w.) Dieser Vitriol ist interessant durch seinen Reichthum an isomorphen Basen; er enthält nämlich Kupferoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul, Kobalt- und Nickeloxyd und Talkerde, und, wie die Form zeigt, 7 At. Wasser.

Die Krystalle des schwarzen Vitriols sind zuweilen verwachsen mit anderen von hellbläulichgrüner Farbe. Diese sind ein bisher noch nicht in dieser Art beobachtetes Kali-Doppelsalz, interessant durch die hier stattfindende Ansammlung des Kalis. Sie enthalten nämlich nach meiner Untersuchung:

			Sauerstoff
Schwefelsäure	35,56		21,30
Kupferoxyd	4,47	0,90	
Eisenoxydul	0,52	0,11	
Zinkoxyd und Nickeloxyd, mit etwas Kobalt u. Mangan	15,27	3,06	4,31
Talkerde	0,63	0,24	
Kali	18,39		3,12
Wasser	15,16		22,37
	100.		

Sie sind mithin $(\dot{R}\,\dddot{S} + \dot{K}\,\dddot{S}) + 6\,\dot{H}$, und haben die Form der analog zusammengesetzten Kali- und Ammoniakverbindungen, in denen $\dot{R}$ nur eine der hier vorhandenen isomorphen Basen ist.

Durch Einlegen von Eisen oder Eisensauen in die Schwarzlauge hat man Cementkupfer theils in Blechform, theils in aus-

gezeichneten haar- und fadenförmigen Gestalten abgeschieden*). (Auch aus Kupfervitriollaugen scheidet sich zuweilen metallisches Kupfer im schwammigen und krystallinischer Form ab, wie Clement-Desormes zuerst beobachtete. Es beruht diese Erscheinung auf dem Vorhandensein von etwas schwefelsaurem Kupferoxydul, welches sich in das Oxydsalz und Metall zerlegt).

Nach dem letzten Rösten heisst der Stein Gaarrost. Er enthält nur noch wenig Schwefel; Kupfer und Eisen sind oxydirt, jenes insbesondere zu Kupferoxydul, daher die Masse die granrothe Farbe des Rothkupfererzes besitzt, oft grobblättrig ist, ja selbst kleine oktaedrische Krystalle zeigt. Hie und da ist ihm schon reducirtes Kupfer, zum Theil haar- und drahtförmig, beigemengt, oder vielmehr gleichsam herausgewachsen. Eine von Rupe in meinem Laboratorio untersuchte Probe gab:

Kupfer	51,97
Eisen	20,39
Sauerstoff	13,61
Schwefel	2,11
In Säuren Unlösliches	11,92
	100.

Hieraus folgt, dass Kupferoxydul und Eisenoxydoxydul die Hauptmasse bilden, welche mit etwas Kupfer- und Eisensulfuret, Eisenoxyd und Kohle gemengt ist.

Eine andere Probe gab 67,59 Kupfer; 10,56 Eisen; 0,67 Zink und Nickel; 1,64 Schwefel; 8,67 Sauerstoff und 9,49 unlösliche Substanz, Kieselsäure und Kupferoxyd enthaltend. Sie musste hiernach ziemlich reich an metallischem Kupfer sein.

Nach dem oben Bemerkten über die durch das Wegfallen der Saigerung bedingte Veränderung der Arbeiten wird daher der Kupferstein zum Zweck der Darstellung des Schwarzkupfers nicht mehr geröstet. Auch Kupfervitriol wird jetzt nur noch bei Gelegenheit der Entsilberung (auf der Gottesbelohnungshütte) producirt, und die Lauge beim Rösten des Dünnsteins, der beim Verschmelzen der entsilberten Kupferstein-Rückstände fällt, erhalten.

Ein sehr interessantes Nebenprodukt, welches man aber

*) S. Plümicke in Schweigg. Journ. Bd. 44. S. 89.

bisher nur selten beobachtet hat, ist der Feldspath, dessen künstliche Bildung bis dahin noch unbekannt war. Man fand ihn zuerst in dem oberen Hohofen von Sangerhausen im Mai 1834 beim Ausräumen der Ofenbrüche. Blass violette, röthlich weisse oder durch Kohle schwärzlich gefärbte Krystalle sassen an der Formwand, 12 bis 16 Zoll über der Form, unter einer halbgeschmolzenen schweelartigen Kruste, in den Ritzen der geborstenen Ofensteine, und auf einer Lage dichter graphitähnlicher Kohle, die in Gestalt dünner Schalen die Gestellsteine des Ofens bedeckt.

Auch derb fand man den Feldspath, mit zinkischen Ofenbrüchen und Ofensteinmassen verwachsen, von gleicher Farbe. Nach Beendigung der nächstfolgenden Schmelzcampagne fanden sich auch an der Vorwand des Ofens unter einer Schale von Blende Feldspathkrystalle, die jedoch sichtlich gleichzeitiger Entstehung mit den früher gefundenen waren.

Die Krystalle haben grösstentheils die Adularform, das rhombische Prisma, die Abstumpfung der scharfen Seitenkanten und die vordere schiefe Endfläche; die beiden letzteren, die Hauptspaltungsrichtungen, bilden einen rechten Winkel. Auch Zwillinge und Vierlinge kommen vor. Heine *) und Abich **) haben sie untersucht.

Ausserdem haben sich früher, jedoch als Seltenheit, auf der Leimbacher Hütte Krystalle von Feldspath gefunden.

Es sind vorherrschend Vierlinge, glasglänzend, grau. Sie sitzen auf Ofensteinmasse, von der sie eine dünne Schicht Bleiglanz zum Theil trennt. Sie sind neuerlich von mir untersucht worden:

	Sangerhausen.			Leimbach.
	Heine.		Abich.	R.
	a.	b.	Sp. G. = 2,56	2,665
Kieselsäure	64,533	65,953	65,03	63,96
Thonerde	19,200	18,501	16,84 }	20,04
Eisenoxyd	1,200	0,685	0,88 }	
Kalkerde	1,333	4,282	0,34	0,43
Kupferoxyd	0,266	0,128	0,30	Mg 0,54

*) Poggend. Ann. Bd. 34. S. 531. auch Kersten ebendas. Bd. 33. S. 336.
**) Geolog. Beobachtungen S. 7.

Kali	} 10,466	15,26	13,45
Natron		0,85	0,65
	100,015	Mn 0,36	98,21
		Mg 0,34	
		100.	

Da es bis jetzt nicht gelungen ist, den Feldspath durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile noch überhaupt durch Schmelzen zu krystallisiren, weil er zähflüssig wird, und man ihn gewöhnlich nicht lange genug in der erforderlichen hohen Temperatur erhalten kann, so ist seine Bildung in den Kupferhohöfen um so interessanter. Seine Bestandtheile liefern die Beschickung und die Asche der Kohlen, und die violette Färbung verdankt er dem Gehalt an Manganoxyd.

Das Kupfermachen. So heisst das Verschmelzen des Gaarrosts auf Schwarzkupfer. Er wird zu diesem Zweck mit geröstetem Dünnstein, und mit Rohschlacken in etwas kleineren Oefen, als die Schieferschmelzöfen, verschmolzen, und zwar sticht man in 24 Stunden 60 — 80 Ctr. der Beschickung durch, indem man ihm, wenn es an Schwefel fehlt, um eine gewisse Menge Stein zu bilden, einen weniger stark gerösteten hinzusetzt. Die Produkte sind Schwarzkupfer, Dünnstein und Schwarzkupfer (oder Dünnstein-) schlacken.

Das Schwarzkupfer enthält bis 95 p. C. Kupfer, ausserdem (im Fall der Rohstein nicht schon entsilbert wurde) 16 bis einige 20 Lth. Silber im Ctr. Seine Zusammensetzung stellen folgende Analysen dar:

	1. Berthier.	2. Lade.	3. Hoffmann.	4. Ebbinghaus*)
Kupfer	95,45	88,87	89,13	92,83
Eisen	3,50	3,40	4,23	1,38
Blei	—	5,96	0,97	2,79
Silber	0,49	nicht best.	nicht best.	0,26
Zink, Nickel u. Kobalt	—	1,97	3,98	1,05
Schwefel	0,56	nicht best.	1,07	1,07
	100.		99,38	99,38

*) No. 2, 3 u. 4 sind in meinem Laboratorio angestellt.

Es wurde früher durch Saigerung und durch Amalgamation entsilbert, was nicht mehr geschieht, da man auf die später anzuführende Art seinen Silbergehalt abscheidet (S. Silber). Das entsilberte Schwarzkupfer wird gaar gemacht oder raffinirt.

Der Dünnstein, der seinen Namen deshalb führt, weil er oft in sehr dünnen Blättern aus dem Heerd abgehoben werden kann, enthält in Höhlungen und Blasenräumen aber auch in der dichten Masse immer metallisches Kupfer in feiner haarförmiger Gestalt. Seine Zusammensetzung ist nach:

	1. Berthier.	2. De la Trobe.	3. Schlieper.	4.*) Boujoukas.
Schwefel	22,6	22,17	20,01	24,38
Kupfer	59,8	57,27	59,18	61,23
Eisen	15,8	16,92	16,07	15,19
Zink, Nickel u. Kobalt	—	2,55	2,97	
	98,2	98,91	98,23	100,80

Hiernach enthält:

	1.	2.	3.	4.
Eisensulfuret	24,35	25,56	25,17	23,80
Kupfersulfuret	67,47	57,69	46,66	77,95
Metall. Kupfer	5,38	10,08	21,96	Spuren
Zn, Ni		3,81	4,44	

Er ist also im Wesentlichen Ȼu und Ḟe, und scheint keine niedrigere Schwefelungsstufe des Eisens zu enthalten. Er wird dem Concentrationsstein in den letzten Feuern wieder zugesetzt.

Die Dünnsteinschlacke (Schwarzkupferschlacke) ist schwarz, steinig, wird von Säuren zersetzt, und enthält nach zwei in meinem Laboratorio ausgeführten Analysen:

	Lade.	Gehrenbeck.
Kieselsäure	38,15	37,90
Eisenoxydul	47,22	49,23
Kalkerde	11,56	9,07
Talkerde	0,03	1,47
Kupferoxydul	2,86	1,59
	99,82	99,26

*) No. 2 — 4 sind in meinem Laboratorio analysirt.

Sie ist demnach ein Singulosilikat.

Ein Krätzschwarzkupfer von röthlichgrauer Farbe und sehr blasig, bestand nach der Analyse von Baumann (in meinem Laboratorio) aus:

Kupfer	69,04
Nickel	19,35
Blei	8,31
Eisen	0,52
Schwefel	1,28
Kieselsäure	1,50
	100.

III. Der Riechelsdorfer Kupferschieferprozess.

Auf der Friedrichshütte bei Riechelsdorf in Hessen werden Kupferschiefer (Unterschiefer und Noberge) und Sanderze wie im Mansfeldischen verschmolzen. Bei der grossen Uebereinstimmung der metallurgischen Prozesse hier wie dort würde es unnöthig sein, den Gang derselben zu wiederholen, und nur eine Reihe von Analysen der dort fallenden Produkte, welche von Genth herrührt*), veranlasst ihre Erwähnung.

Die Schiefer werden in Quantitäten von 100 — 150 Fuder (1 Fuder = 50 Ctr.) gebrannt, und mit Schwarzkupferschlakken der Roharbeit unterworfen. Der Rohstein wird, mit Kohlen gemengt, 9 — 10 mal geröstet, der Gaarrost mit Rohschlakken beschickt, und im Krummofen auf Schwarzkupfer verschmolzen.

Die Rohschlacke ist amorph, meist schwarz, hat ein spec. Gew. = 2,834, (a). Die rothbraunen Parthieen (b) haben ein spec. Gew. = 2,683. Bei Zusatz von Sanderzen ist sie blasig, wiegt 2,731 (c.) Alle werden von Chlorwasserstoffsäure unter Gallertbildung zersetzt.

	a.	b.	c.
Kieselsäure	48,23	44,47	51,44
Thonerde	6,51	12,96	19,32
Eisenoxydul	14,13	7,85	5,88
Kalkerde	23,06	21,20	17,80
Talkerde	3,35	7,00	1,40

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 37. S. 193.

	a		b		c	
Manganoxydul	0,65		0,30		0,89	
Kupferoxyd	0,58	Oxydul	1,23		—	
Kali	3,73		2,90		1,78	
Natron	0,88		0,87		0,85	
	101,12	Mo	0,38	Fe	1,04	=0,11 Schwefel
			99,16	Cu	0,67	
				Mo	0,20	
					101,07	

Ausserdem Spuren von Nickel und Kobalt.

In a und c. verhält sich der Sauerstoff der Basen und der Kieselsäure = 1 : $1\frac{2}{3}$; in b. = 1 : $1\frac{1}{3}$; es sind mithin Gemenge von Singulo- und Bisilikaten, was bei den Mansfelder Schlacken nur zum Theil der Fall ist.

Mit dem Namen Schwiel und Schwielschlacke bezeichnet man unreinere Rohschlacken, welche sich am Rande des Heerdes ansetzen. Jener ist körnig krystallinisch, aschgrau oder grünlich; spec. Gew. = 3,023, diese ist ein Gemenge von Rohschlacken, Schwiel, Steinpartikeln und Kohle. Der Schwiel enthielt:

Kieselsäure	45,41
Thonerde	18,11
Eisenoxydul	6,31
Kalkerde	18,49
Talkerde	7,15
Manganoxydul	0,84
Kupferoxyd	0,30
Molybdänoxydul	0,25
Kali	3,09
Natron	0,70
	100,65

Diese Schlacke zeigt das Sauerstoffverhältniss von 1 : $1\frac{1}{4}$

Bei dem Schieferschmelzen sublimiren sich Schwefel, arsenige Säure, Realgar, Bleiglanz und Zinkblende. Letztere ist krystallinischblättrig; sp, G. = 3,784, und besteht aus:

Schwefel	31,89	
Zink	57,51	= 85,91 Zn
Eisen	4,06	
Blei	2,79	

Kupfer	1,06
Mangan	0,55
Calcium	1,06
Molybdän	0,15
	99,05.

Der Rohstein ist krystallinisch, körnig, speissgelb, bald röthlich und bläulich anlaufend; enthält Blasenräume mit haarförmigem Kupfer *). Untersucht wurden a. die oberste Scheibe im Heerd, spec. Gew. = 5,223; und b. die unterste Masse, der Kupfersteinkönig; spec. Gew. = 5,147.

	a.	b.
Schwefel	28,29	26,57
Kupfer	42,95	43,81
Eisen	27,08	24,96
Blei	1,21	0,87
Silber	—	0,09
Nickel **)	0,57	1,14
Mangan	—	2,33
Calcium	0,44	0,96
	100,54	100,63

a. enthält ungefähr 2 At. Ću gegen 3 At. Ḟe. Es ist aber etwas mehr Schwefel vorhanden, so dass vielleicht F̈e einen Bestandtheil dieses Steins ausmacht, obwohl seine Gegenwart bei gleichzeitiger Ausscheidung von metallischem Kupfer nicht wahrscheinlich sein möchte.

b. giebt bei der Berechnung 39,09 Ḟe = 14,13 Schwefel, und 51,06 Ću = 10,33 Schwefel, so dass 3,08 metallisches Kupfer als beigemengt anzunehmen sind.

Auch die Eisensauen wurden untersucht.

a. Die mit dem Stein in den Heerd geflossenen sind krystallinisch feinkörnig, stahlgrau ins Zinnweisse; spröde; spec. Gew. = 7,549. — b. Die vom Sohlstein des Ofens sind grobkörniger, stahlgrau, spec. Gew. = 7,466, und enthalten in sparsamen Blasenräumen kleine Oktaeder (von Eisen?), die zahnartig, und gestrickte Aggregate bilden, so wie ein wenig haarförmiges Kupfer.

*) Dies ist sonst keine Eigenschaft des Rohsteins.
**) Mit Spuren von Kobalt.

	a.	b.
Kohlenstoff	1,12	0,73
Schwefel	0,31	0,59
Phosphor	0,04	1,04
Kiesel	1,28	2,98
Molybdän	6,98	—
Eisen	84,24	86,64
Kobalt	2,85	3,61
Kupfer	4,52	5,19
	101,34	100,78

Von Nickel nur Spuren. Von den Mansfelder Eisensauen unterscheiden sie sich durch einen grösseren Gehalt an Eisen und Kiesel, einen geringeren an Molybdän und Phosphor.

Die Schwarzkupferschlacke ist schwarz, glasglänzend, körnig; spec. Gew. = 3,512. Sie enthält:

Kieselsäure	31,72
Thonerde	2,83
Eisenoxydul	47,80
Kalkerde	8,06
Talkerde	3,86
Kobaltoxyd	0,25
Kupferoxyd	1,07
Molybdänoxydul	0,23
Kali	3,68
Natron	1,26
	100,76

Da sich der Sauerstoff der Basen und der Kieselsäure = 16,97 : 16,48 verhält, so ist die Schlacke ein Singulosilikat, in Uebereinstimmung mit der mansfeldischen.

Der Dünnstein bildet dünne krystallinische Platten mit Ausscheidungen von Kupfer; spec. Gew. = 5,004. Er besteht aus:

Schwefel	22,51
Kupfer	61,26
Eisen	13,70
Kobalt	4,11
	101,58

Von Nickel und Mangan Spuren.

Nimmt man Eisensulfuret an, so besteht dieser Stein, da 4,11 Kobalt das Aequivalent von 3,9 Eisen sind, aus:

Eisensulfuret	27,57 =	9,97 Schwefel
Kupfersulfuret	62,00 =	12,54 „
Kupfer	11,80	

oder $\acute{F}e^5 \acute{C}u^6$, gemengt mit Cu. Wenn man aber mit Genth die Menge des letzteren nur als unbedeutend betrachtet, so würden 61,26 Kupfer = 76,8 $\acute{C}u$ = 15,54 Schwefel sein. Die 17,6 Eisen sind dann mit 6,97 Schwefel verbunden (zur Bildung von $\acute{F}e$ würden 9,97 gehören), was eine Verbindung = $\acute{F}e^2 \acute{F}e$ andeutet, so dass der Ausdruck für diesen Stein etwa $(\acute{C}u, \acute{F}e)^4 \acute{F}e$ sein würde. Genth hat $\acute{C}u^2 \acute{F}e$ angenommen, wonach der Schwefelgehalt nur = 20,67 p. C. sein müsste.

Das Schwarzkupfer hat ein spec. Gewicht = 7,305, und ist sehr feinkörnig; a. obere Scheibe, b. Schwarzkupferkönig (Rest im Heerde).

	a.	b.
Kupfer	83,29	92,24
Eisen	1,66	1,41
Blei	0,31	0,89
Silber	0,06	0,10
Nickel	3,28	4,15
Kobalt	Spur	Spur
Calcium	0,05	0,13
Magnesium	0,01	Spur
Kalium	0,03	0,10
Schwefel	11,31	0,98
	100.	100.

Die Gase der Kupferrohöfen.

Wenn auch diese Ofengase nicht die Wichtigkeit derer in Eisenhohöfen haben, so ist es dennoch für die Beurtheilung der Schmelzprozesse und des Brennstoffverbrauchs von grossem Werth, ihre Zusammensetzung zu kennen. Bunsen hat die der Friedrichshütte in Hessen und Heine die der Mansfelder Hütten untersucht *).

Ofengase der Friedrichshütte. Die Mischung derselben wurde untersucht beim Betriebe:

*) Bunsen, in Poggendorf's Annalen Bd. 50. S. 81. 637. — Heine, im Bergwerksfreund Bd. 5. Nr. 14. ff.

1. mit Koaks und heisser Luft.
2. mit Koaks und $\frac{1}{5}$ Holzkohlen, bei heisser Luft.
3. mit Holzkohlen und heisser Luft.
4. mit Holzkohlen und kalter Luft.

A. Aus den oberen Teufen.

	1.	2.	3.	4.
Pressung des Windes	18 Lin.	18 Lin.	17 Lin.	19 Lin.
Temperatur desselben	135°	123°	125°	10°
Temperatur der Gichtgase	300°	250°	200°	
Gesammelt unter der Gicht	6 Fuss	5 Fuss	5 Fuss	5 Fuss.
Stickstoff	68,45 *)	68,31	66,94	67,97
Kohlenoxyd	13,62	17,19	18,03	19,07
Kohlensäure	11,81	10,62	10,67	7,41
Grubengas	2,63	2,81	3,49	3,77
Wasserstoff	1,94	—	—	0,92
Schweflige Säure	1,55	1,07	0,87	0,86

B. Aus den unteren Teufen.

	1.	2.	3.	4.
Pressung des Windes	19 Lin.	18,5 Lin.	18 Lin.	19 Lin.
Temperatur desselben	143°	135°	155°	10°
Temperatur der Gichtgase			280°	285°
Gesammelt unter der Gicht	12 Fuss	12,5 Fuss	12 Fuss	12 Fuss
Stickstoff	70,52	68,99	66,74	64,66
Kohlenoxyd	2,79	0,61	5,52	11,05
Kohlensäure	21,03	23,42	18,30	20,11
Grubengas	1,47	5,86	2,07	0,53
Wasserstoff	3,17	—	6,98	3,44
Schweflige Säure	1,04	1,12	0,48	0,21

Die Differenzen in der Menge der einzelnen Gase lassen sich hiernach leicht erkennen, insbesondere, was das Maximum an Kohlenoxyd (und Grubengas in A.) bei Holzkohlen und kaltem Winde betrifft.

In den Ofengasen der oberen Teufen steht der Sauerstoff zum Stickstoff fast genau in demselben Verhältniss wie in der atmosphärischen Luft, in denen der unteren Teufen dagegen, wo das Brennmaterial durch die Hitze zersetzt wird, und seine

*) Volumprozente.

flüchtigen Produkte bildet, findet sich dies constante Verhältniss nicht. Bunsen schliesst hieraus, dass nur die ersteren die mittlere Zusammensetzung der Ofengase darstellen. Er berechnet ferner, dass das Gewicht der Brennmaterialien, welches in gleichen Zeiten von gleichen Luftmengen und unter übrigens gleichen Umständen verbrannt wird, folgendes ist:

1. von Koaks bei heissem Winde 100 Theile
2. „ $\frac{4}{5}$ Koaks und $\frac{1}{5}$ Holzkohlen bei heissem Winde 108 „
3. „ Holzkohlen bei kaltem Winde 109 „
4. „ Holzkohlen bei heissem Winde 118 „
5. „ dergl. im Eisenhohofen 147 „

Da der Verlust an Brennmaterial, den das Entweichen der Ofengase mit sich führt, sich zu der Gesammtmenge von jenem verhält wie die zur Verbrennung der Gase nöthige Sauerstoffmenge zu der in den verbrannten Gasen enthaltenen, so beträgt

in	1.	2.	3.	4.
der benutzte Kohlenstoff	60,8	58,8	56,2	50,4
der verlorene Kohlenstoff	39,2	41,2	43,8	49,6

Hieraus ergiebt sich, dass der Kohlenverbrauch am geringsten bei Holzkohlen und heisser Luft, am grössten bei Koaks und heisser Luft war, dass im günstigsten Falle noch nicht zwei Drittel des Brennmaterials zur Benutzung gelangen, immer aber bei den Kupferschmelzöfen der Verlust an Brennstoff viel geringer ist, als im Eisenhohofen, wo er bekanntlich auf 75 p. C. steigt, was von der durch die viel grössere Schachthöhe bedingten stärkeren Kohlenoxydbildung herrührt.

Da die kleinste Menge Kohle die grösste Wirkung zeigt, wenn sie sich beim Verbrennen in Kohlensäure verwandelt, das Umgekehrte aber für Kohlenoxydgas gilt, so muss sich unter sonst gleichen Umständen der Brennwerth der Ofengase umgekehrt wie die verbrauchte Kohlenmenge verhalten.

Es geht aber auch der Theil Wärme verloren, der die Gichtgase auf ihre jedesmalige Temperatur bringt. Bei Anwendung von Koaks mit $\frac{1}{4}$ Holzkohle, wie es auf der Friedrichshütte gewöhnlich geschieht, fand sich, dass der dadurch bewirkte Brennstoffverlust [illegible] p. C., im Ganzen also 50 p. C. oder die Hälfte des Ganzen beträgt. Derselbe steigt bei Holzkohlen und kaltem Winde auf 58 p. C.

Die Kupferschiefer-Hohofengase sind theils brennbar, theils

nicht; sie stehen an der Grenze der Brennbarkeit. Ihr Gehalt an brennbaren Gasen (C, H, CH) beträgt 20—24 p. C., während der der Eisenhohofengase bei Holzkohlen und heissem Winde 30,5 p. C. ausmacht, so dass sie nicht der allgemeinen Anwendung fähig sind, wie diese.

Gase der Mansfelder Oefen. Sie sind von Heine ausführlich untersucht worden *).

Zu den Versuchen dienten die Gase der Schieferschmelzöfen der Kreuzhütte bei Leimbach, welche mit zwei Formen versehen sind und mit Koaks betrieben werden. Die Pressung des kalten Windes war 10‴ Wassersäule, die des heissen (von 212° C.) 11″ 6‴ — 13″ 3‴.

Die nachfolgenden Resultate beziehen sich auf einen und denselben Ofen (Nr. II.).

Erhitzte Luft.

Unter der Gicht	Rothenburger Koaks. 3′	6′	Harte Laubholzkohlen. 3′	6′
Stickstoff	67,85	69,10	60,98	61,27
Kohlenoxyd	10,04	11,95	28,90	30,77
Kohlensäure	20,80	18,67	6,34	4,14
Grubengas	—	—	0,30	0,22
Wasserstoff	—	—	2,68	1,94
Schweflige Säure	1,34	0,99	0,80	1,66

Kalte Luft.

Unter der Gicht	Berliner Koaks. 3′	6′	Harte Laubholzkohlen. 3′	6′
Stickstoff	46,41	66,09	33,38	61,02
Kohlenoxyd	22,47	23,04	35,80	32,40
Kohlensäure	25,25	8,90	15,44	3,88
Grubengas	—	—	1,54	—
Wasserstoff	4,92	1,97	12,73	2,69
Schweflige Säure	0,95	—	1,11	0,58

Der Kohlensäuregehalt ist mithin an der Gicht stets grösser als weiter unten. Koaks geben mehr Kohlensäure als Holzkohlen, sind mithin vortheilhafter. Die Menge des Kohlenoxyds ist am geringsten bei Koaks und heisser Luft, am grös-

*) Bergwerksfreund, Bd. 5. S. 209. ff.

ten bei Holzkohlen und kalter Luft. Grubengas und Wasserstoff sind Destillationsprodukte der Holzkohlen. Diese Resultate stehen in vollkommenem Einklange mit den früher angeführten und zeigen, dass der Verlust an Brennmaterial jedenfalls sehr bedeutend ist, und die Einführung von Gas-Flammöfen ein grosser Fortschritt in den metallurgischen Schmelzarbeiten sein würde.

Das Gaarmachen des Kupfers.

Es ist schon früher angeführt worden, dass alles Schwarzkupfer, um es von den beigemischten fremden Metallen und dem Schwefel zu befreien, gaar gemacht werden müsse. Dies gilt also nicht nur von demjenigen, welches aus entsilbertem Rohstein erblasen wurde, sondern auch von dem, welches entweder durch Amalgamation oder Saigerung vom Silber getrennt ist.

Das Gaarmachen geschieht entweder in Heerden, Gaarheerden, oder in Flammöfen, Spleissöfen.

Das Gaarmachen in Heerden. Der Gaarheerd besteht aus einer runden Vertiefung, die mit Thon oder schwerem Gestübe ausgeschlagen ist, 18—24 Zoll Durchmesser und 6—8 Zoll Tiefe besitzt, und 3—8 Ctr. Kupfer fasst. In Schweden wendet man grössere Heerde an, welche 18—30 Ctr. aufnehmen, aber je unreiner das Kupfer ist, um so kleiner pflegt man den Heerd zu wählen, was besonders von den Saigerkupfern gilt. Für das Gebläse ist eine Form, und für den Abfluss der Schlacken eine Oeffnung oder Schlackentrift vorhanden.

Das Schwarzkupfer wird auf die glühenden Kohlen, mit denen der Heerd gefüllt ist, gelegt, und mit Hülfe des Gebläses eingeschmolzen. Der Sauerstoff der Luft oxydirt Eisen, Blei, Schwefel u. s. w., und diese Oxyde verbinden sich mit der Kieselsäure aus der Heerdmasse und der Asche der Kohlen zu einer Schlacke, Gaarschlacke.

Zwar wird auch Kupfer oxydirt, und in Kupferoxydul verwandelt, doch reducirt sich dies auf Kosten jener Metalle und des Schwefelkupfers wieder. Sobald daher letztere fast abgeschieden sind, löst sich Kupferoxydul theils im flüssigen Kupfer auf (macht dasselbe übergaar), theils geht es in die Schlacken,

daher deren anfänglich schwarze Farbe im Verlauf des Prozesses in Braun oder Roth übergeht. Bredberg hat sehr zweckmässig einen Zuschlag von Quarz beim Gaarmachen angewandt, und einen Heerd aus Kalkstein mit $\frac{1}{3}$ Thon empfohlen, der besonders, wenn man Kieselsäure für die Bildung der Schlacken hinzufügt, ihrer Einwirkung besser widersteht.

Die Gaarprobe besteht gewöhnlich darin, dass man einen Eisenstab, das Gaareisen, in das Kupfer taucht und in kaltem Wasser ablöscht. Man prüft das angesetzte Kupfer, den Gaarspahn, in Bezug auf Farbe und Geschmeidigkeit. Bildet er eine starke Rinde, die nicht biegsam ist, so ist das Kupfer noch nicht gaar. Erscheint er dagegen als ein dünnes Blatt, oder als netzförmiger Ueberzug und ist dehnbar, so ist die Gaare erreicht. Schreitet der Prozess fort, so wird das Kupfer sehr übergaar und die Probe ist alsdann bräunlich, brüchig, und bildet mehr bartartige Auswüchse auf dem Gaareisen. Dass aber der übergaare Zustand bei reinem und unreinem Kupfer etwas ganz anderes sei, wurde schon früher gesagt.

Nach erfolgter Gaare wird das Gebläse in Ruhe versetzt, die Oberfläche des Metalls von Schlacken und Kohle gereinigt, mit Wasser begossen und das erstarrte Kupfer in Scheiben abgehoben, die man in Wasser taucht, wodurch sich ihre Oberfläche mit einer dünnen hochrothen Schicht von Kupferoxydul bedeckt. Man erhält so das Scheiben- oder Rosettenkupfer, und einen Rest im Heerde, den König. Da sehr übergaares Kupfer sich nicht in so dünne Scheiben reissen lässt, wie man sie im Handel verlangt, so können sehr unreine Kupfer nicht so stark gaar gemacht werden, als es für die bessere Qualität des Metalls erforderlich wäre.

Das Gaarmachen im Flammofen. Da das Gaarmachen ein Oxydationsprozess ist, so muss es unpraktisch erscheinen, ihn in Heerden und bei Berührung mit Kohlen vorzunehmen. Indessen altes Herkommen, geringere Kostspieligkeit, verglichen mit der Construktion und Unterhaltung von Flammöfen, so wie die Angabe, dass in Heerden weniger Kupfer verschlackt werde, haben dazu beigetragen, dass man letztere sehr allgemein verbreitet findet. In England jedoch benutzt man schon seit langer Zeit Flammöfen, aber dort wird auch das Schwarzkupfer in denselben dargestellt, daher diese Me-

thode erst im folgenden Abschnitt zu beschreiben ist. Auch in Deutschland und Frankreich hat man allerdings Flammöfen zum Gaarmachen des Kupfers, sogenannte Spleissöfen, welche den Treibheerden ähnlich, und wie diese mit einem Gebläse versehen sind. Der vertiefte runde Heerd wird aus Thon und Sand oder schwerem Gestübe hergestellt, und fasst 20—70 Ctr. Kupfer. Gewöhnlich sind zwei Formen vorhanden, und zwei Stichöffnungen leiten das gaar gemachte Kupfer in zwei Spleissheerde. Statt der beweglichen Haube der Treibheerde überspannt hier ein gemauertes Gewölbe den Heerd.

Die Gaarschlacken (Abzüge, Gekrätz) sind theils Silikate, theils Gemenge von solchen mit Metalloxyden. Ihre Zusammensetzung ist natürlich sehr verschieden. Karsten untersuchte die beim Gaarmachen des gesaigerten Kupfers auf der ehemaligen Saigerhütte bei Neustadt a. D. gefallenen Schlakken, wie sie im Fortschreiten des Prozesses fallen, so dass Nr. 4. bei eingetretener Gaare sich gebildet hatte.

	1.	2.	3.	4.
Kieselsäure	22,3	22,9	21,4	23,9
Bleioxyd	67,4	62,1	54,8	51,7
Kupferoxydul	6,2	10,4	19,2	19,8
Eisenoxydul	1,0	1,1	1,2	1,2
Thonerde	3,1	3,4	3,4	3,4
	100.	99,9	100.	100.

Lampadius hat die beim Gaarmachen der Kienstöcke auf der Saigerhütte Grünthal fallenden Schlacken untersucht: a. vom ersten Zuge, röthlich-grau, sehr porös; b. vom letzten Zuge, grau-röthlich, etwas porös, mit Kupferkörnern und kleinen Krystallen in den Blasenräumen.

	a.	b.
Kieselsäure	9,13	7,04
Bleioxyd	64,80	53,20
Kupferoxydul	7,52	23,90
Nickeloxyd	9,01	11,15
Kobaltoxyd	—	0,90
Eisenoxydul	2,51	1,50
Thonerde	2,58	1,45
	95,55	99,14

Eine beim Schlackenkupfer-Verblasen auf der Saigerhütte Grünthal fallende Schlacke bestand nach Plattner aus:

Kieselsäure	4,266
Arseniksäure	5,433
Antimonsaures Antimonoxyd	4,370
Schwefelsäure	0,202
Bleioxyd	37,835
Nickeloxyd	31,533
Kupferoxydul	13,124
Eisenoxydul	2,305
Manganoxydul	0,170
Thonerde	0,933
	100,174

Die diesem Produkt beigemengten Metallkörner (16,4 p. C. betragend) enthielten 69,968 Kupfer, 15,212 Blei, 7,414 Nickel, 4,234 Arsenik, 1,450 Antimon, 0,355 Eisen, 0,011 Silber, 0,108 Schwefel.

Genth untersuchte: a. Gaarschlacke (Gaarkrätze) von Riechelsdorf, blasig, schwarz; in den Blasenräumen theils metallisches Kupfer, theils eine weisse Legirung von Kupfer und Nickel; spec. Gew. = 4,609. b. Schlacke aus Gaarkupfer, beim Auflösen der obersten Scheibe desselben in Salpetersäure neben krystallisirtem Nickeloxyd zurückbleibend; spec. Gew. = 4,135.

	a.	b.
Kieselsäure	7,88	32,23
Thonerde	0,81	5,60
Eisenoxydul	82,49	20,72
Nickeloxyd	3,59	34,16
Kupferoxyd	1,26	4,79
Molybdänoxydul	2,36	0,87
Kalkerde	1,70	—
Kali	0,31	1,23
Natron	0,25	0,43
	100,65	100,03

Gaarkupfer. Dass das Gaarkupfer nur in gewissen Fällen frei von fremden Metallen sei, wurde bereits früher angeführt; ebenso, dass es bei unreinem Kupfer übergaar sein müsse, d. h. Kupferoxydul enthalte. Im Nachfolgenden sind einige Analysen von Gaarkupfern mitgetheilt.

1. Von Riechelsdorf; a. oberste Scheibe, durchwachsen von Nickeloxydkrystallen in Form regulärer Oktaeder *). b. Gaarkupferkönig. Genth.

2. Ebendaher. a. obere Scheibe. b. zweite Scheibe. Wille.

3. Mansfeldisches Rosettenkupfer. Von Kobell.

4. Von Avista in Schweden. Genth.

5. Von Gustav- und Carlsberg in Schweden. Derselbe.

6. Schwedisches Rosettenkupfer von Kobell.

7. Norwegisches Blockkupfer. Genth.

8. Gaarkupfer von der Isabellenhütte bei Dillenburg, untere Scheibe. Schnabel.

9. Gaark. von den Werken bei Perm im Ural. Choubine.

	1.		2.		3.
	a.	b.	a.	b.	
Kupfer	83,90	98,97	83,80	87,75	98,25
Nickel	1,10	0,27	12,10	7,85	0,24
Blei	0,60	0,07	—	—	1,09
Eisen	—	0,23	0,80	0,50	0,13
Silber	Spur	0,13	—	—	[illegible]
Calcium	0,10	0,04	—	—	} 0,11
Magnesium	0,12	Spur	—	—	
Kalium	0,32	0,07	—	—	Al 0,05
Schwefel	Spur	Spur	—	—	100.
Nickeloxyd	13,86	—	O 3,70	2,58	
	100.	Schlacke 0,22	99,60	98,48	
		100.			

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Kupfer	99,17	99,55	98,65	99,61	95,95	96,54
Blei	0,47	0,19	0,75	Spur	Ni 0,68	Ċu 1,41
Eisen	0,05	0,15	0,05	0,02	0,30	0,78
Mangan	0,05	—	—	Spur	S 0,14	V 0,21
Silber	0,23	—	0,28	Spur	Si 1,33	98,94
Schlacke	0,03	S 0,11	Si 0,05	Sn 0,07	98,40	
	100.	100.	Ca 0,09	—		
			Mg 0,03	—		
			Al 0,02	0,10		
			99,86	100.		

*) Genth hat diese Krystalle zuerst beschrieben. Sie bleiben beim Auflösen des Kupfers, welches selbst mit Nickel legirt ist, zurück, sind fast unlöslich in Säuren, und haben ein spec. Gew. = 5,745; Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 53. S. 139.

Ferner:

10. Japanisches Kupfer. Genth.

11. Chinesisches Kupfer. a. erste, b. zweite, c. dritte Sorte. Onnen.

	1.	2. a.	2. b.	2. c.
Kupfer	98,73	97,79	82,21	62,49
Nickel	Spur	1,35	0,71	0,74
Kobalt	0,14	—	—	0,74
Eisen	0,07	0,21	0,18	0,40
Blei	0,74	—	—	—
Silber	0,06	0,50	0,07	0,07
Calcium	0,09	99,85	Zink 17,56	35,84
Kalium	0,17		100,74	99,84
	100.			

Diese letzten Sorten waren mithin schon messingartige Legirungen. Das chinesische Weisskupfer dagegen enthält $9\frac{1}{2}$—$11\frac{1}{2}$ p. C. Nickel.

Eine genaue Bestimmung des Kupferoxydulgehalts scheint sonst gar nicht gemacht zu sein.

Bemerkenswerth ist es, dass bei dem Gaarkupfer aus Kupferschiefer der Nickelgehalt sich in den oberen Scheiben concentrirt, so dass diese getrennt und von neuem gaar gemacht werden. Das nickelhaltige Kupfer kann aber sehr gut zur Neusilberfabrikation dienen.

Die Gaarschlacken werden, wenn sie nicht bleihaltig sind, bei der Schwarzkupferarbeit zugesetzt, sonst aber werden sie für sich verschmolzen, und liefern ein unreines bleihaltiges Kupfer, Schlackenstücke, nebst Schlacken, welche diesen Prozess nochmals durchmachen, während das Metallgemisch gesaigert wird.

Zu Riechelsdorf wird durch Zugutemachen der Gaarschlacken ein Schwarzkrätzkupfer erhalten, welches nach Wille aus Kupfer 71, Eisen 11, Nickel 10, und Schwefel 7 p. C. besteht. Durch Gaarmachen desselben erhielt man ein Kupfer von folgender Zusammensetzung:

	a.	b. Obere Scheibe.	c. Untere Scheibe.
Kupfer	76,8	83,25	96,98

Nickel	13,6	12,82	2,99
Eisen	4,0	3,40	0,20
Schwefel	5,1	1,19	0,10
	99,5	100,66	100,27

Im Mansfeldischen hat man in neuerer Zeit die Schwarzkrätzkupfer in kleinen Heerden gaargemacht, und nach englischer Methode gepolt (d. h. mit Birkenstäben umgerührt), wodurch man sie in verkäufliches Metall verwandelt.

Der Nickelgehalt des aus Kupferschiefer dargestellten Kupfers ist die Ursache, dass das daraus bereitete Messing eine hellere Farbe besitzt. Dagegen kann es sehr zweckmässig für die Neusilberfabrikation benutzt werden, und hierzu werden sich besonders die oberen Scheiben eignen, in denen, wie die Versuche gelehrt haben, der Nickelgehalt sich concentrirt, der darin leicht noch mehr angesammelt werden könnte. Ist das Gaarkupfer in Folge des eingemengten Nickeloxyds spröde, so reicht ein Umschmelzen mit etwas Kohle hin, dies zu reduciren, und das Metall geschmeidig zu machen.

Das Hammergaarmachen ist eine Operation, welcher alles übergaare Kupfer unterworfen werden muss, wenn es unter dem Hammer oder unter Walzen bearbeitet werden soll, die aber gewöhnlich nicht auf Kupferhütten sondern auf eigenen Kupferhämmern erfolgt. Sie besteht in einem Umschmelzen des Kupfers im Heerde unter einer Bedeckung mit Kohlen, ganz in der Art, wie das Gaarmachen, wodurch das vorhandene Kupferoxydul reducirt wird. Die Probe besteht darin, dass ein Stück sowohl kalt wie warm unter dem Hammer die gehörige Geschmeidigkeit zeigen muss. Man giesst es dann, doch nicht zu heiss, in eiserne mit Lehm ausgeschlagene Formen (Tiegel) zu Hartstücken, welche rothglühend gehämmert, abgepocht, werden. Zur Darstellung von Kupferblech werden sie glühend gemacht, und mittelst Walzen oder Hämmern in die gehörige Form gebracht, wobei ein wiederholtes Ausglühen erforderlich ist, wie dies schon im Früheren bemerkt wurde.

Für alle feineren Arbeiten ist reines Kupfer unentbehrlich, insbesondere für die Plattirung mit Gold und Silber. Das von der Saigerarbeit herstammende ist aber hierzu wegen seines Bleigehalts untauglich, welcher ein Anlaufen der edlen

Metalle zur Folge hat. Ausgezeichnet durch seine Reinheit und Güte ist das russische, schwedische, norwegische und zum Theil das englische Kupfer.

Analysen von hammergaarem Kupfer:

1) Von Riechelsdorf. Genth.

2) Von Dillenburg, a. obere, b) mittlere Scheibe, c. Kupferkönig. Derselbe.

	1.	2. a.	2. b.	2. c.
Kupfer	99,31	99,944	99,799	99,916
Nickel	0,28	—	—	—
Eisen	0,02	Spur	0,107	0,015
Blei	0,21	—	0,038	0,069
Silber	0,10	0,056	0,056	Spur
Calcium	0,03	100.	100.	100.
Magnesium	0,01			
Kalium	0,04			
	100.			

Das Stückkupfer von Bogoslowsk am Ural enthält nach Laketin 98,5 — 98,97 Kupfer, 0,01 — 1,2 Eisen, und 0,01 — 0,06 Schwefel und Kohle.

B. Verschmelzen geschwefelter Kupfererze in Flammöfen.

Dieser an Eigenthümlichkeiten reiche Prozess wird nach einem grossartigen Massstabe in Wales ausgeführt. Nächst den älteren Nachrichten von Dufrénoy und Beaumont, Coste und Perdonnet, Vivian, Billy u. A. verdanken wir die neueste detaillirte Beschreibung desselben le Play *), und ist das Folgende ein Auszug von ihr.

Lage der Gruben und Hütten. Die Kupferhütten von Wales liegen im Norden der Bai von Bristol, nahe der Küste, von Aberavon bis Llanelly, da wo die grössten Kohlenlager sich ausdehnen. Der Hauptpunkt ist die Umgegend von Swansea;

*) Des procédés metallurgiques employés dans le pays des Galles pour la fabrication du cuivre. Par M. Le Play, Ing. en chef des Mines, Prof. de métallurgie à l'école des mines. — Ann. des Mines. IV. Sér. T. XIII.

die übrigen mehr zerstreuten Werke findet man bei Neath-Abbey, Aberavon, Tayback, Llanelly u. s. w. Sie gehören sämmtlich acht verschiedenen Compagnien.

Ursprung der Erze. Die Erze sind theils einheimische, theils fremde. Jene kommen hauptsächlich aus den Gruben der Halbinsel Cornwall und des angrenzenden Theil von Devonshire (im Ganzen etwa 80 Gruben), ferner von der Küste des St. Georgskanals, der Westküste Irlands, der Mitte und des nördlichen Theils von Wales selbst, der Insel Anglesea u. s. w. Die fremden Erze werden von Cuba, Chile, Australien (Adelaide), Neu-Seeland, Toskana und Norwegen eingeführt.

Ausser den Erzen verarbeitet man Kupferstein aus Chile, Abgänge vom Walzen und Hämmern, und alte Schlacken. Die Einfuhr fremder Erze war im Jahre 1825 gleich Null; 1835 schon = 13945 Tonnen; 1845 = 56679 Tonnen. Von den (durchschnittlich in den letzten 10 Jahren) in Grossbritannien jährlich producirten 28600 Tonnen Kupfer kommen 15800 auf einheimische, 12800 auf fremde Erze.

Beschaffenheit der Erze. Das vorherrschende Erz ist Kupferkies, der allein etwa ¾ des ganzen Kupferquantums liefert. Sodann folgen Malachit, Buntkupfererz, Kupferglanz, Rothkupfererz, Kupfer-Phosphate und Arseniate, Fahlerz, schwarzes Kupferoxyd, Lasur, gediegen Kupfer, Kieselkupfer. Unter den Begleitern sind Quarz und Schwefelkies die gewöhnlichsten.

Die Erze zerfallen in 7 Klassen, je nach der Art der Operationen, denen sie unterworfen werden. Es sind folgende:

1) Erze mit einem Gehalt von 3 — 15 p. C. Kupfer. Sie bestehen aus Kupferkies mit nur geringen Mengen oxydirter Erze; die Gangart ist Quarz, viel Schwefelkies und erdige Substanzen. Sie kommen zum Rösten (I) und zur Roharbeit (II).

2) Etwas reichere Erze, 15 — 20 p. C. Metall enthaltend, sonst wie die vorigen beschaffen. Sie werden geröstet, wie jene, und nebst concentrirten Zwischenprodukten der Operation V. übergeben.

3) Reicher an oxydirten Erzen, Quarz, aber fast frei von Schwefelkies, 12 — 20 p. C. Kupfer enthaltend. Sie werden

nicht geröstet, kommen aber mit der 1sten Klasse zur Roharbeit (II.).

4) Hauptsächlich oxydirte Erze, dann Kupferglanz, wenig Kupferkies und Buntkupfererz (zum grosseu Theil fremde Erze). Metallgehalt 25 — 45 p. C.

5) Ein kleines Quantum geschwefelter Erze (reine Kiese mit Quarz), ganz frei von schädlichen Beimischungen; 10 — 15 p. C. Metall. Zur Operation VI.

6) Reiche Erze, frei von Schwefelkies und schädlichen Stoffen, aus chilesischem Kupferglanz und den dort producirten, Regulus (regules) genannten Schmelzprodukten bestehend, mit Rothkupfererz, gediegen Kupfer, Carbonaten und Silikaten von Kupfer gemengt; die Gangart ist Quarz. Der Metallgehalt 60 — 80 p. C.

7) Wesentlich aus metallischem und oxydirtem Kupfer bestehende Produkte und Abgänge der Werke. Kommen zur Schmelzung IV.

Le Play hat nach Durchschnittsproben die mittlere Zusammensetzung dieser 7 Klassen zu bestimmen gesucht. Im Allgemeinen enthalten sie a, Kieselsäure, Erden und Silikate; b, oxydirtes nnd geschwefeltes Kupfer; c, Wasser und Kohlensäure.

In der folgenden Tabelle ist die Zusammensetzung jeder Klasse auf diejenige Gewichtsmenge berechnet, welche den jedesmaligen Bruchtheil der auf einem Werke wöchentlich verschmolzenen Erze bildet.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7. Klasse		
Kieselsäure	294,4	5,4	21,8	23,0	4,3	1,4	0,3	=	350,6
Thonerde	11,7	0,2	1,0	—	—	—	—	=	12,9
Kalkerde	1,2	0,1	0,2	1,1	0,1	—	—	=	2,7
Talkerde	3,1	—	0,2	0,4	—	—	—	=	3,7
Kupfer	70,5	4,9	14,1	28,3	1,2	4,9	1,5	=	125,4
Eisen	148,2	4,7	17,9	8,8	2,1	—	—	=	181,7
Andere Metalle	7,6	—	0,7	0,1	—	—	—	=	8,4
Schwefel	176,4	5,9	19,6	4,5	2,1	0,8	—	=	209,3
Sauerstoff	2,8	0,1	1,6	6,2	0,1	0,2	0,2	=	11,9
Kohlensäure / Wasser	4,2	0,2	0,1	1,1	0,1	0,1	—	=	6,2
	720,1	21,5	77,6	73,5	10,0	7,4	2,0	=	912,1

Hieraus berechnet Le Play den Gehalt an den einzelnen Mineralien wie folgt:

Kupferkies	194,2	13,4	33,5	3,0	3,4	—	—	=	247,5
Buntkupfererz und Stein	—	—	0,6	4,0	—	—	—	=	4,6
Kupferglanz	—	—	—	9,6	—	3,9	—	=	13,5
Kupferoxyd	3,2	0,2	2,7	10,4	—	0,2	1,7	=	18,4
Rothkupfererz	—	—	—	9,7	—	1,8	—	=	11,5
Summe der Kupfererze	197,4	13,6	36,8	36,7	3,4	5,9	1,7	=	295,5

Schwefelkies	191,9	1,6	13,1	1,3	1,7	—	—	=	209,6
Verschied. Schwefelmetalle	8,7	—	0,7	—	—	—	—	=	9,4
Eisenoxyd	5,2	0,4	3,0	9,8	0,4	—	—	=	18,8
Versch. Oxyde	2,3	—	0,8	0,1	—	—	—	=	2,7
Quarz und Kieselsäure	294,4	5,4	21,8	23,0	4,3	1,4	0,3	=	350,6
Erden	16,0	0,3	1,4	1,5	0,1	—	—	=	19,3
Wasser u. Kohlensäure	4,2	0,2	0,5	1,1	0,1	0,1	—	=	6,2
Summe der Gangart	522,7	7,9	40,8	36,8	6,6	1,5	0,8		

Die ärmeren Erze stammen natürlich vorzugsweise aus den einheimischen Gruben.

Zuschläge. Die Menge der Zuschläge beträgt etwa 87 p. C. des in den Erzen enthaltenen Kupfers. Sie bestehen aus thonigen und kalkigen Gesteinen und aus Flussspath (spar). Der letztere, der eine specielle Anwendung hat, kommt aus dem östlichen Theil von Cornwall, besonders aus den Bleigruben an der Küste von Tamar. Eine Probe enthielt 63 p. C. reines Fluorcalcium, 33,6 eines Thonerdehydrosilikats, 2,3 kohlensauren Kalk, und 1,1 Eisenoxyd. Die Werke verbrauchen von ihm jährlich 7800 Tonnen *).

Für die Heerdsohle der Flammöfen wird ein **Quarzsand** benutzt, der an mehreren Stellen, z. B. an der Mündung des Neath und Swansea vorkommt. Er enthält 86 p. C. Quarz und Kieselsäure, 5,7 Kalkerde, 0,8 Talkerde, 1,6 Thonerde, 1,2 Eisenoxyd, 4,5 Kohlensäure und eine Spur Wasser.

*) 1 Tonne ist = 20 Ctr. = 1015,94 Kilogrammen. 1 Ctr. = 112 ℔ avoir du poids = 50,79 Kilo. 1 ℔ = 0,454 Kilo. Beiläufig 1 Bushel = 8 Gallons = 36,348 Litres. 1 Gallon = 4,543 Litres.

Die feuerfesten Steine zum Bau der Oefen kommen als Rückfracht der Kohlenschiffe von Stourbridge im südlichen Theil von Staffordshire. Zu minder guten hat man das Material auch in der Nähe der Hütten, z. B. bei Neath. Der Thon aus Flintshire ist aber von noch geringerer Qualität. Le Play untersuchte den berühmten feuerfesten Thon von Stourbridge, der mehr Thonerde als alle ähnlichen Substanzen enthält, nämlich 28 — 36 p. C., ja nach dem Brennen bis 45 p. C., während die mittlere Zusammensetzung aller verschiedenen in Wales benutzten Thonarten ist: Kieselsäure 79,5; Thonerde 20,0; Talkerde 0,3; Eisenoxyd 0,2.

Das Brennmaterial. Man benutzt die geringeren Sorten der einheimischen Steinkohlen, da die besseren ausgeführt werden; es sind in der Regel Sandkohlen, von denen 5 Sorten folgende Produkte liefern:

		1.	2.	3.	4.	5.	Mittel.
Proz. an Koaks nach Abzug d. Asche		80,0	80,1	80,4	84,2	85,3	82,0
Bei der trocknen Destillation	Asche	7,3	14,5	4,9	5,0	4,7	7,3
	Kohle.	74,2	68,5	76,5	80,0	81,3	76,1
	Gasf. Stoffe	18,5	17,0	18,6	15,0	14,0	16,6

Auch eine mit dem Namen Anthracit bezeichnete Steinkohle wendet man an, die aber jenen Namen nicht verdient; denn eine unreine für die Röstöfen bestimmte Sorte gab beim Erhitzen 72,3 Kohle, 14,9 Gase und 12,8 Asche.

Seit dem J. 1842 hat man auf einem der Werke die bisher nur noch für das Raffiniren des Kupfers unentbehrliche Holzkohle durch einen eigenthümlichen, Stonecoal genannten Anthracit aus dem oberen Theil des Thales von Swansea ersetzt, der glänzende Stücke von muschligem Bruch bildet und ganz frei von Schwefelkies ist. Zwei Versuchen zufolge giebt er beim Erhitzen:

	a.	b.
Asche	1,4	1,8
Kohle.	89,6	89,2
Flüchtige Stoffe	9,0	9,0

Nichtsdestoweniger betrachtet man aber Holzkohle als unentbehrlich für die endliche Darstellung von Kupfer erster Qualität.

Allgemeine Uebersicht der Prozesse, und Eigenthümlichkeit derselben. In seinen Grundlagen ist allerdings der englische Kupferprozess allen übrigen gleich; das Rösten der Erze, die Roharbeit, das Rösten und Verschmelzen der Steine, die Darstellung des Schwarzkupfers und die Reinigung desselben treffen wir auch hier. Allein das Verfahren hat daneben seine Besonderheiten, die theils durch die gleichzeitige Verschmelzung geschwefelter und oxydirter Erze sich ergeben, theils in besonderen dem Flammofenbetrieb eigenen Proceduren bestehen, denen die Erfahrung Sicherheit und Werth verliehen hat.

Der ganze Prozess trennt sich in 10 Hauptoperationen:

I. Das Erzrösten (calcination of the ores); ihm unterliegen die ärmeren und mittleren Schwefelkies enthaltenden geschwefelten Erze.

II. Die Roharbeit oder die Darstellung des Rohsteins (melting for coarse metal.)

III. Das Rösten des Rohsteins (calcination of coarse metal).

IV. Die Darstellung des weissen Steins, oder das Verschmelzeu des gerösteten Rohsteins mit reichen Erzen (melting for white metal).

V. Die Darstellung des blauen Steins, oder das Verschmelzen des gerösteten Rohsteins mit gerösteten Erzen von mittlerem Gehalt (melting for blue metal).

VI. Die Darstellung des weissen und rothen Schlakkensteins, oder das Umschmelzen der in IV., VII. u. VIII. fallenden reichen Schlacken (remelting of slags).

VII. Die Darstellung des weissen Extra-Steins, oder das Röstschmelzen des blauen Steins von V. (roasting of white metal).

VIII. Die Darstellung des Metall-Steins, oder das Röstschmelzen des weissen Extrasteins (roasting for regule).

IX. Die Darstellung von Rohkupfer, oder das Röstschmelzen des weissen Steins und der Metall-Steine (roasting).

X. Das Raffiniren des Rohkupfers und die Darstellung von hammergaarem Kupfer (refining and toughening).

Von diesen Arbeiten sind namentlich, ausser dem Raffiniren, die mit roasting bezeichneten, welche die Prozesse des

Röstens und Schmelzens mit einander verbinden, der Methode eigenthümlich. Ebenso das Verschmelzen reicher Schlacken (VI), indem das aus ihnen erhaltene Kupfer besser ist als das selbst aus den besten Erzen, und den Namen best selected copper führt.

I. Das Rösten (armer und mittlerer) geschwefelter Erze, welche reich an Schwefelkies sind. In den hierzu bestimmten Flammöfen verbrennt man ein Gemenge von pulverigen Anthraciten und Steinkohlen in dem Verhältniss von 72 : 28, und zwar auf eine Art, dass der Brennstoff durch trockne Destillation in Gas verwandelt wird, welches die Oefen durchströmt. Letztere besitzen nämlich ausser 4 — 5 Eisenstangen keinen eigentlichen Rost, sondern das Brennmaterial bildet selbst einen solchen aus den erweichenden erdigen Stoffen der Asche. Damit dies aber der Fall sei, hat der Heizer ihn mit einer eisernen Stange fleissig zu bearbeiten, und die für den Luftzutritt erforderlichen Zwischenräume herzustellen und zu erhalten. Diese eigenthümliche Rostmasse, die nur bei dem dort üblichen Brennmaterial sich bilden kann, und den Namen clinker führt, erscheint als eine graugrünliche oder braune, glasige Schlacke mit kohligen und erdigen Theilen gemengt. Le Play erklärt ihre fortschreitende Entstehung aus der gegenseitigen Wirkung von Thonerdesilikat und Schwefelkies unter dem Einfluss oxydirender Gase und einer hohen Temperatur. Ein eigenthümlicher günstiger Zufall bewirkt, dass die Masse um so reicher an Eisenoxydul und folglich um so schmelzbarer wird, als die Stücke sich von dem Niveau entfernen, in welchem sie sich anfangs zusammenballten, und wo das Endprodukt zuletzt schmelzen würde. Die Untersuchung einer Probe dieser clinker gab: 55,0 Kieselsäure, 5,2 Eisenoxyd, 22,0 Eisenoxydul, 14,2 Thonerde, 2,4 Kalk, 0,7 Talkerde, 1,3 Schwefel, 1,0 Eisen, 1,2 Kohle.

Durch Verbrennung der aufgeworfenen Steinkohlen bilden sich immer neue Schichten dieser Masse, welche der von unten durchströmenden Luft als ein natürlicher Erhitzungsapparat dient. So erlangt das von Kanälen durchzogene Ganze eine Höhe von 0,6 Meter. Darüber liegt der pulverige Brennstoff, 0,6 — 0,7 M. hoch gehäuft. Auf diese Art gelangen durch die Feuerung nur brennbare Gase in den Ofen, die um so

reicher an Kohlenoxyd sind, je schneller die Luft einströmt; die atmosphärische Luft, welche durch ihren Sauerstoff die Verbrennung dieser Gase und damit die nöthige Hitze erzeugen soll, strömt durch besondere Oeffnungen in den Ofen. Indem sie schwerer ist; als die heissen Gase, erfüllt sie den Raum zunächst über der Heerdsohle, und so befinden sich zwei Gaszonen übereinander, eine untere oxydirende, welche als Flamme erscheint, und eine obere reducirende, welche sich zu vermischen streben.

Was die Operation des Röstens selbst betrifft, so hängt der gute Erfolg hauptsächlich von der genauen Regulirung der Temperatur ab.

Eine Stunde nach dem Eintragen sind die Schwefelmetalle an der Oberfläche in voller Zersetzung; dann wendet man die Masse, und wiederholt dies, bis nach 11 — 12 Stunden das geröstete Erz aus dem Ofen gezogen wird.

Man hat bemerkt, dass die Röstung um so besser erfolgt, je geringer das Uebermass einströmender Luft ist. Wurde aber durch Oeffnen des Registers und der Arbeitsthüren ein starker Luftstrom hervorgebracht, so erkaltete die Masse in der Nähe jener, sinterte und schmolz dagegen an den übrigen Stellen zusammen.

Le Play giebt folgenden Ueberschlag von den Stoffen bei dieser Arbeit:

Rohstoffe.		Produkte.	
	Erze erster Klasse:		
Rohes Erz	0,842	Geröstet. Erz	0,781
		Schweflige S.	0,214
	Erze zweiter Klasse:		
Rohes Erz	0,840	Geröstet. Erz	0,781
		Schweflige S.	0,211

Gewichtsveränderung durch das Rösten:

100 Erz 1. Klasse, bestimmt für H.	=	92,8
100 desgl. 2. „ „ „ V.	=	93,0
100 der Erze im Ganzen	=	92,8

Verminderung des Schwefelgehalts:

Von 100 Schwefel in Erzen 1. Klasse bleiben	48,1
„ 100 „ „ „ 2. „ „	50,2
„ „ „ in den Erzen überhaupt „	48,6

Der in Gestalt von schwefliger Säure verflüchtigte Schwefel beträgt 13 p. C. des Gewichts der Erze, und da die Gesammtmenge der im südlichen Wales verschmolzenen Erze jährlich 200000 Tonnen beträgt, so verflüchtigt man in einem Jahre 46000 Tonnen Schwefel = 92000 Tonnen schwefliger Säure. Die Hütten der Umgegend von Swansea, welche fast ⅘ der Erze verschmelzen, treiben auf diese Weise täglich 188 Tonnen oder 65900 Kubikmetres schweflige Säure in die Luft. Dass diese Quantität auf die Gesundheit und die Vegetation schädlich wirken müsse, ist offenbar, aber man hat bis jetzt kein genügendes Mittel dagegen gefunden. Die aus den Oefen entweichenden Gase bilden in der Nähe einen dichten weissen Nebel, welcher durch Verflüchtigung von wasserfreier Schwefelsäure entsteht, die besonders dann entweicht, wenn eine Ladung nach beendigtem Rösten aus dem Ofen gezogen wird, und die an und für sich weder in den Erzen noch in den Röstprodukten in beträchtlicher Menge enthalten ist.

Die Röstöfen sind nur am Sonntage nicht im Gange. Jeder derselben verarbeitet wöchentlich in 12 Schichten 12 × 3,45 = 41,4 Tonnen Erz, aber manche Hütten haben 16 — 19 solcher Oefen gleichzeitig im Betrieb.

II. Die Darstellung des Rohsteins, oder das Schmelzen armer (roher und gerösteter) Erze. Zur Roharbeit kommen die gerösteten Erze erster Klasse und die rohen dritter Klasse, die man mit reichen Schlacken von den Arbeiten IV. V. und VII. und gewöhnlich auch mit Flussspath beschickt. Das Brennmaterial besteht aus 68 Anthracit und 82 Kohlen. Die Einrichtung der Oefen und die eigenthümliche Bildung des Rosts durch die clinker ist fast dieselbe wie beim Rösten, doch dringt durch grössere Kanäle verhältnissmässig mehr Luft in den Ofen. Beispielsweise bestand die Beschickung (charge) aus:

Geröstetem Erz	0,836	1,000	1,122
Rohem Erz	0,164		
Flussspath		0,051	
Schlacken von derselben Arbeit		0,071	
„ „ IV		0,106	0,178
„ „ V		0,068	
„ „ VII		0,004	
			1,300 Ton.

Nachdem zuerst das Erz und der Flussspath auf den Heerd gebracht, das Register geschlossen, und jene ausgebreitet sind, überlässt man sie während $3\frac{1}{2}$ Stunde in der Hitze sich selbst, wirft dann die Schlacken darauf, und arbeitet das Ganze durcheinander. Im Verlaufe jeder Schmelzung, die im Mittel 4 Stunden 20 Min. dauert, entwickelt sich viel schweflige Säure. Zuletzt lässt man den Rohstein in kaltes Wasser fliessen, um ihn zu granuliren, und zieht dann die Schlacken durch die Arbeitsöffnung heraus. Die Heerdsohle ist dabei so vertieft, dass nur gegen die Stichöffnung hin die Schlacke über dem Stein steht, sonst aber unmittelbar auf jener aufliegt, wodurch die Scheidung beider sehr erleichtert wird. Die grössere Quantität der Schlacke fliesst in verschiedene Behälter, auf deren Boden sich noch Theilchen von Rohstein absetzen, diejenige aber, welche den letzteren direkt berührte, lässt man im Ofen zurück.

Eingebrachte Stoffe:			Produkte:	
Geröstetes Erz		0,724	Rohstein	0,275
Rohes „		0,081	Rohschlacke	0,[illegible]
Arme Schlacke v. IV.		0,085	Ofenabgänge für IV.	0,009
desgl.	„ V.	0,051		0,9[illegible]
desgl.	„ VII.	0,008		
Flussspath		0,041		
Sand		0,004		
Ziegel		0,006		
		1,000.		

Jeder Ofen verschmilzt wöchentlich 30 Tonnen Erz.

Der grössere Theil der Rohschlacken, der auf die Halden gebracht wird, ist allerdings nicht frei von Kupfer. Es ist ein dichtes blasiges schwarzes Glas mit eingekneteten Quarzfragmenten. Das Kupfer aber, welches sie enthalten, befindet sich darin nicht in oxydirter Form, sondern als eingemengte Rohsteinkörner. Aus dem Mittel von 18 Proben ergab sich seine Menge zu 0,8 p. C. Dabei ist in diesen Schlacken das Verhältniss des Schwefels zum Kupfer grösser als im Stein (um 1,4), was Le Play einer Verbindung von Eisenoxydulsilikat und Eisensulfuret in der Schlacke zuschreibt, welche die Abwesenheit oxydirten Kupfers bedingt. Vielleicht ist dies auch der Grund, weshalb man an anderen Orten (z. B. am

Und) oxydirten Kupfererzen Schwefelkies zuschlägt, um die Verschlackung des Kupfers zu verhindern.

Um die Zusammensetzung der Rohschlacke (spec. Gew. = 3,21) zu erhalten, wurden im Verlaufe von 14 Tagen aus einem Ofen 58 Proben genommen, gepulvert, gemischt, und analysirt. So erhielt man:

		Oder	
Quarz	30,5	Quarz	30,50
Kieselsäure	30,0	$R^3 Si + 2 R^3 Si^2$	65,40
Eisenoxydul	28,5	Schwefeleisen	0,55
Thonerde	2,9	Stein	1,55
Kalkerde	2,0	Fluorcalcium	2,10
Talkerde	0,6		100.
Mn, Ni, Co, Sn	1,4		
Calcium	1,1		
Fluor	1,0		
Kupfer	0,5		
Eisen	0,9		
Schwefel	0,6		
	100.		

Der beigemengte Quarz scheint vorzüglich die Ursache zu sein, weshalb Steinpartikeln in der Schlacke bleiben. Wollte man jenen durch längeres Schmelzen auflösen, so würden Zeit und Arbeit den Werth des verlorenen Kupfers übersteigen.

Der granulirte Rohstein bildet Körner wie das Kanonenpulver, die aussen dunkelbraun, innen röthlichbraun erscheinen, während grössere Massen einen dichten, körnigen, oft blasigen Bruch haben. Spec. Gew. = 4,56. Seine Zusammensetzung ergab sich aus Proben, die während 14 Tagen gesammelt worden waren, zu:

Schwefel	29,2
Kupfer	33,7
Eisen	33,6
Nickel, Kobalt, Mangan	1,0
Zinn	0,7
Arsenik	0,3
Schlacke	1,1
	99,6

33,7 Kupfer bilden mit 8,5 Schwefel 42,5 Cu und 33,6 Eisen mit 19,0 Schwefel 52,6 Fe, so dass 1,7 Schwefel für die übrigen Metalle bleiben. Der Rohstein ist hiernach ziemlich genau durch $\acute{C}u\ \acute{F}e^2$ zu bezeichnen.

III. Das Rösten des Rohsteins. Diese Arbeit wird in Oefen, welche denen zum Erzrösten fast ganz gleich sind, vorgenommen, und obwohl die Temperatur in der letzten Periode stärker ist, so steigt sie doch nicht bis zum Schmelzen der Masse, welche pulverig bleibt. Unter sorgfältigem Wenden wird dieselbe in 36 Stunden beendigt. Man erhält von 100 Th. Rohstein 97,4 gerösteten Stein, wovon 66,6 zur Arbeit IV., 30,8 zu V. gelangen. Das Volum der Körner, welche sich mit pulveriger Masse mischen, verringert sich, die Farbe geht in bräunlich-schwarz über, aber neben dem oxydirten zerreiblichen Theil bleiben auch viele feste unveränderte Kerne. Der Schwefelgehalt sinkt von 29,2 auf 16,4, so dass der geröstete Stein, mit Rücksicht auf die angeführte Zusammensetzung 34,6 p. C. Kupfer, 35,1 Eisen, 1,5 anderweitige Metalle und 11,3 Sauerstoff enthalten würde.

IV. Darstellung des weissen Steins, oder Schmelzung des gerösteten Rohsteins mit reichen Erzen. Die letzteren sind fast ganz frei von Schwefeleisen und enthalten nur Schwefelkupfer, Kupferoxyd und Oxydul und Quarz in solchem Verhältniss, dass das Schwefeleisen, welches noch im Stein enthalten ist, durch die Oxyde des Kupfers zersetzt wird, wodurch man ein Produkt erhält, welches im Zustande grösster Reinheit fast nur aus Schwefelkupfer besteht, und dessen Erzeugung dieser Methode ganz eigenthümlich ist. In der Praxis ist freilich der Erfolg nicht immer so vollständig, weil eine längere Dauer des Schmelzens die Kosten vermehren würde. Auch hat die Erfahrung gezeigt, dass es am besten ist, eine gewisse Menge Schwefeleisen im Stein, und eine ansehnliche Menge Kupferoxydul in den Schlacken zu lassen, da diese, wie schon bemerkt, zur Gewinnung von vorzüglich reinem Kupfer benutzt werden. Auch darf die Menge der oxydirten Erze nie so gross sein, dass eine Abscheidung von metallischem Kupfer eintritt, da dessen Qualität nicht beson-

dies ist. Darum lässt man gewöhnlich 4—8 p.C. Eisen im Stein und 3—5 p.C. Kupfer in der Schlacke.

Der geröstete Rohstein macht stets mehr als die Hälfte der Beschickung aus; die Erze gehören der vierten Klasse an, und stammen grösstentheils aus Chile, Peru, Toscana und Australien. Als Zuschläge dienen alle Schlacken der Arbeiten IX. und X., welche Kupferoxydul enthalten, so wie ausserdem Heerdmasse von allen Operationen und Kupferhammerschlag von den Walzwerken. Das Brennmaterial besteht aus 74 Anthracit und 26 Steinkohle.

Die Oefen, sonst denen für die Roharbeit fast gleich, haben eine gleichmässig und sehr wenig geneigte Heerdsohle, deren Neigung gegen die Stichöffnung an einer der beiden längeren Seiten des Ofens gerichtet ist. Die Temperatur in ihnen steigt zuletzt bis zum Weissglühen.

Obwohl die Zusammensetzung der Beschickung sich mit der Beschaffenheit der reichen Erze ändert, so besteht sie doch im Mittel aus:

Geröstetem Stein	1,002	
Reichen Erzen	0,435	
Schlacken von IX.	0,108	
Raffinirschlacken	0,043	
Kupferhaltigen Produkt. VII. Klasse	0,012	
		1,600 Tonnen.
Heerdmasse	0,107	
Sand der Ofensohlen	0,075	
Ofenwandsteine	0,011	
		0,193 „
		1,793 Tonnen.

Man öffnet zunächst das Register, bringt den gerösteten Rohstein, die reichen Erze und den Kupferhammerschlag auf den Heerd, schliesst das erstere, öffnet die Arbeitsthür und breitet Alles gleichförmig aus. Alsdann wirft man die zerkleinerten Heerdmassen und die Schlacken darauf und schliesst die Thür wiederum. Die einzelnen Stoffe verwandeln sich an der Oberfläche bald in eine Fritte, aber erst nach Verlauf einer Stunde tritt Erweichung und Gasentwicklung ein. Später kommt das Ganze in Fluss, und nach $5\frac{3}{4}$ Stunden erfolgt der Abstich, wobei zuerst der Stein, dann die sehr flüssige Schlacke

schliesst, welche man in zwei Parthieen sondert, nämlich a. die reiche, welche zur Schmelzung VI. kommt, und b. die ärmere, welche bei der Roharbeit (II.) zugeschlagen wird.

Das Verhältniss der angewandten Materialien und der Produkte ist folgendes:

Material.		Produkte.	
Gerösteter Rohstein	0,559	Weisser Stein für IX.	0,402
Rohes Erz 4ter Klasse	0,243	Arme Schlacken	0,241
Kupferhalt. Produkte 1ter Kl.	0,007	Reiche Schlacken	0,281
Schlacken von IX.	0,060	Heerd (für IV.)	0,009
Schlacken von X.	0,024		0,953
Heerd	0,060		
Erdige Stoffe, Sand	0,041		
Ziegel	0,006		
	1,000		

Der weisse Stein hat, wenn er fast frei von Eisen ist, eine sehr helle grauweisse Farbe, krystallinisch strahligen Bruch, ein spec. Gew. = 5,7, und ist frei von metallischem Kupfer. Gewöhnlich aber ist er viel dunkler, bläulich, spec. Gew. = 5,32, und enthält in Blasenräumen etwas metallisches Kupfer. Die Zusammensetzung beider Varietäten ist:

	a. der weissen	b. der bläulichen
Schwefel	21,0	22,6
Kupfer	77,4	65,8
Eisen	0,7	9,0
Nickel, Kobalt, Mangan	Spur	0,5
Zinn, Arsenik	0,1	0,7
Schlacke, Sand	0,3	1,8
	99,5	99,4

Man sieht, dass a. reines Kupfersulfuret ist, wie man es nie bei den Hüttenprozessen des Continents erhält. Durch die Untersuchung zahlreicher während 14 Tagen gesammelter Proben ergab sich die mittlere Zusammensetzung des Steins zu 20,5 Schwefel, 73,2 Kupfer, 6,3 Eisen, woraus man 83,6 Ɖu (= 66,7 Cu), 9,9 Ḟe und 6,5 metallisches Kupfer berechnen kann, so dass 1 At. Ḟe auf 4—5 At. Ɖu kommt.

Die Schlacken von dieser Arbeit sind dunkelbräunlichgrün,

homogen, dicht, im Bruch körnig und krystallinisch. Auch bei ihnen ist, gleichwie bei den Rohschlacken, das Verhältniss des Schwefels zum Kupfer grösser als im Stein; ihr Kupfergehalt beträgt im Durchschnitt 4 p. C. Die reichen Schlacken, welche den ganz weissen, fast eisenfreien Stein begleiten, enthalten im Mittel 2,4 p. C. Kupfer in der Form von Oxydul.

Ihre Zusammensetzung ergeben folgende zwei Analysen:

	Arme Schlacke	Reiche Schlacke
Kieselsäure	33,8	33,6
Eisenoxydul	56,9	55,0
Kupferoxydul	0,9	2,5
Andere Metalloxyde	2,1	2,0
Thonerde	1,5	1,8
Kalkerde	1,4	1,4
Talkerde	0,3	0,3
Kupfer	2,0	2,5
Eisen	0,8	0,8
Schwefel	0,8	0,8
	100.	100.

In den Silikaten dieser Schlacken ist der Sauerstoff der Basen und der Kieselsäure etwa = 1 : 1½; sie sind also Gemenge von Singulo- und Bisilikaten in dem Verhältniss $\dot{R}^3 \ddot{S}i^2 + 4\dot{R}^3 \ddot{S}i$.

Le Play fand, dass bei diesem Schmelzprozess das anfangs entstehende flüssige Produkt ein an Eisen und Schwefel reicherer Stein als das Endprodukt ist. Es ergab sich nämlich der Kupfergehalt

				im Stein	in der Schlacke
nach 3 Stunden	10 Min.	=		54	9
„ 4 „		=		52	8
„ 5 „		=		65	5
„ 5 „	50 „	=		74	3½

Es findet also eine allmälige Concentration des Steins statt, indem das Schwefeleisen desselben von dem Kupferoxydul der Schlacke zersetzt wird. Wollte man die Materialien gleichzeitig und feinpulverig in den Ofen bringen, so würde der Heerd stark angegriffen, die Schlacke ärmer an Eisen werden, und metallisches Kupfer sich bilden. Geschieht dies aber zuweilen dennoch, so ist es von geringerer Güte. Eine Probe

davon enthielt: 92,6 Kupfer, 0,8 Eisen; 0,7 Nickel und Kobalt, 3,1 Zinn und Arsenik, 3,5 Schwefel.

V. Darstellung des blauen Steins, oder Schmelzung gerösteten Rohsteins mit gerösteten Erzen von mittlerem Gehalt. Diese Arbeit, so wie die sie ergänzenden Nr. VII. und VIII. haben im Wesentlichen den Zweck, einen reicheren und reineren Stein als der gewöhnliche von IV. ist, darzustellen *). Die dazu erforderlichen Operationen bezeichnet man auf den Werken von Wales mit dem Namen Extra-Arbeit (extra-process) im Gegensatz zu der gewöhnlichen Arbeit in Nr. IV. Ihre Aehnlichkeit liegt in der Anwendung desselben Materials, des gerösteten Rohsteins; ferner darin, dass ihre Produkte sämmtlich der Arbeit IX. unterliegen, und dass die reichen Schlacken von IV., die der Operation VI. unterworfen werden, einen Stein liefern, der gleich dem blauen Stein von V. zu den Arbeiten VII. und VIII. gelangt. Nr. VI. setzt beide mithin gleichsam in direkte Verbindung.

Andererseits bieten sie aber auch wesentliche Verschiedenheiten dar. Die Produkte der Extra-Arbeit verdanken ihre vorzügliche Qualität nicht blos einer sorgfältigeren Behandlung, sondern auch einer genaueren Auswahl der Erze. Die Erfahrung hat diejenigen einheimischen und fremden Erze kennen gelehrt, welche bei gleicher Behandlung entweder ausgezeichnetes, oder mittelgutes oder ordinaires Kupfer geben. Wo das erste der Fall ist, kommen sie zur Arbeit V., sei es in der Form von Rohstein oder als geröstetes Erz; die mittelguten bilden das Material für die gewöhnliche Arbeit (I—IV.); die schlechteren endlich werden zwar eben so behandelt, jedoch getrennt von ihnen in besonderen Oefen, so dass ihre Produkte für sich bearbeitet werden, einschliesslich selbst der letzten Operation des Raffinirens.

Der Schmelzprozess V. hat viel Aehnlichkeit mit IV., nur ist die Beschickung eine andere, und da in ihr mehr Schwefelmetalle enthalten sind, so erfolgt die gegenseitige Wirkung rascher und vollständiger, so dass grössere Mengen in gleicher Zeit verarbeitet werden können. Man verschmilzt wöchentlich 22 Chargen, jede bestehend aus:

*) Diese Angabe von Le Play stimmt nicht mit den Ergebnissen seiner Versuche.

Gerösteten Rohstein	1,502	2,000 Tonnen.
Gerösteten Erzen von mittlerem Gehalt	0,498	
Sand der Heerdsohle	0,185	0,203 „
Ziegel	0,018	
		2,203 Tonnen.

Verhältniss der Beschickung zu den Produkten der Schmelzung:

Beschickung:		Produkte:	
Gerösteter Rohstein von III.	0,722	Blauer Stein für VII.	0,405
Geröstetes Erz 2ter Klasse	0,185	Schlacken für II.	0,434
Zuschläge	0,093	Heerd für IV.	0,098
	1,000		0,937

Das Hauptprodukt, der blaue Stein, ist reicher an Schwefel und Eisen als der gewöhnliche weisse Stein; er sieht auf dem frischen Bruch dunkelgrau, heiss zerbrochen aber bläulich aus, daher sein Name.

Aus vielen im Verlauf einer Woche genommenen Proben ergab sich folgende Zusammensetzung:

Schwefel	23,0
Kupfer	56,7
Eisen	16,3
Nickel	1,6
Zinn	1,2
Schlacke	0,5
	99,3

Hiernach besteht er aus 27,9 Fe, 62,28 Cu und 7,0 metallischem Kupfer, und enthält gegen 4 Fe etwa 5 Cu.

Die gleichzeitig fallenden Schlacken enthalten Kupferoxydul und Steintheilchen. Eine Probe gab: 36,9 Kieselsäure, 54,4 Eisenoxydul, 0,7 Kupferoxydul, 0,8 Thonerde, 1,2 Kalk, 0,2 Talkerde, 2,5 verschiedene Oxyde, 4,2 p.C. Stein. Das Silikat ist $= \dot{R}^3 \ddot{Si} + \dot{R}^3 \ddot{Si}^2$.

Der Gehalt an metallischem Kupfer ist für den blauen Stein charakteristisch; man bemerkt es, wie bei unseren Dünnsteinen, in Höhlungen als zusammengehäufte oder pulverige Massen oder seidenglänzende Fäden, nie aber als geschmolzene Kugeln. Dies beweist, dass es sich nicht während der Schmelzung im Ofen absondert, sondern erst ausserhalb desselben bei allmäliger Abkühlung des Steins. Le Play nimmt an, dass im

Stichheerde eine gegenseitige Wirkung von Stein und Schlacke stattfindet, und dass, wenn die Temperatur den Erstarrungspunkt des Kupfers erreicht, das Kupferoxydul der Schlacke seinen Sauerstoff an das Eisen des Steins abgiebt, dessen Schwefel aber nicht mehr mit dem Kupfer in Verbindung tritt. Deshalb enthält der reinste (eisenfreie) weisse Stein kein metallisches Kupfer, da er kein Schwefeleisen enthält, und eben so zeigte der beim Abstechen sogleich von der Schlacke getrennte Stein dasselbe nicht, der übrige aber allerdings. Auch liess sich bemerken, dass um so mehr Kupfer ausgeschieden wird, je reicher die Schlacke an Oxydul ist.

Die angeführte Theorie ist indessen wohl nicht richtig, da bekanntlich die Verwandtschaft des Kupfers zum Schwefel so gross ist, dass sie sich auch äussert, wenn das Metall längst fest ist. Wo bliebe auch der Schwefel in den geschlossenen Blasenräumen? Es scheint naturgemäss, diese Ausscheidungen des Metalls aus reichen Kupfersteinen der gegenseitigen Wirkung von Schwefelkupfer und Kupferoxydul zuzuschreiben, und die Blasenräume als nothwendige Folge der gasförmig entweichenden schwefligen Säure zu betrachten. Ganz richtig ist es aber, dass dieser Vorgang nicht in der Hitze des Ofens erfolgt (die flüssige Masse nie ein Gemenge von Kupfer und Schwefelkupfer ist), denn das Metall bildet keine geschmolzene Masse.

VI. *Darstellung des weissen und rothen Schlackensteins*, oder das Verschmelzen der reichen Schlacken von IV., VII. und VIII. Durch diese Arbeit bezweckt man, das als Oxydul in jenen Schlacken enthaltene Kupfer in einen Stein zu bringen, der reicher ist als der blaue Stein von V., und man erreicht diesen Zweck, indem man das Kupferoxydul der Schlacken mit einem Stein in Berührung bringt, der aus den den Schlacken beigemengten Partikeln oder aus reinen, nur Kupfer- und Eisensulfuret enthaltenden Mineralien herstammt. Hierbei hat sich gezeigt, dass das Produkt reiner ausfällt, wenn man gleichzeitig einen Theil Kupfer als Metall abscheidet. Man fügt deshalb Kohlenklein hinzu, und erhält so unter dem Stein zwei getrennte Schichten, zu unterst ein unreines Schwarzkupfer (bottoms), und darüber eine weisse spröde Legirung von Kupfer und Zinn, *Hartmetall* (hard metal).

Die zur Steinbildung benutzten Erze bestehen aus einem sehr reinen quarzigen Kupferkies, der zu arm ist, um geröstet zur Arbeit V. zu kommen. Man bringt zuerst ihn, hierauf die Kohlen und später erst die Schlacken auf den Heerd. Jede Charge enthält im Mittel 2 Tonnen kupferhaltiger Stoffe, und zwar

Schlacken von IV., VII. und VIII.	1,718	
Quarzigen Kupferkies	0,166	
Abfälle von VIII., IX. und X.	0,116	
		2,000

wozu noch kommen:

Kohle	0,099	
Erdige Stoffe vom Heerd	0,076	
Desgl. von den Ofenwänden	0,020	
		0,195
		2,195

Die Schmelzarbeit ist etwa $5\frac{3}{4}$ Stunden, und ein Ofen verarbeitet in der Woche 22 Chargen.

Das Verhältniss der Materialien und der Produkte hierbei ist:

Materialien:		Produkte:	
Reiche Schlacken von IV.	0,671	Weisser Stein für VIII.	0,057
Desgl. von VII.	0,095	Rother desgl.	0,016
Desgl. von VIII.	0,053	Hartmetall	0,005
Kiesiges Erz fünfter Klasse	0,079	Schwarzkupfer für IX.	0,008
Abfälle	0,055	Schlacken	0,901
Kohle	0,001	Heerd für IV.	0,006
Erdige Stoffe	0,046		0,993
	1,000		

Der weisse Stein dieser Operation ist dem von IV. sehr ähnlich; der rothe, welcher bei schwefelreicheren Beschickungen sich vorzüglich bildet, gleicht dem blauen von V., ist aber gewöhnlich frei von metallischem Kupfer, dichter im Bruch, und reicher an Schwefelkupfer.

	Weisser Stein.	Rother Stein.
Schwefel	20,2	22,8
Kupfer	74,6	62,1
Eisen	3,1	11,9
Nickel, Kobalt	Spur	0,2
Zinn	0,3	1,8
Sand und Schlacke	1,1	0,7
	99,3	99,5

Jener enthält ungefähr 10 At. Cu, dieser etwas mehr als 2 At. Cu gegen 1 At. Fe.

Das sogenannte Hartmetall ist zinnweiss, hart, spröde; es wird an die Fabrikanten verkauft, welche Broncenägel zum Befestigen von Kupferplatten anfertigen. Es enthält nach einer Analyse:

Kupfer	66,2
Zinn	28,4
Eisen, Nickel, Kobalt	2,7
Arsenik	2,0
Schwefel	Spur
	99,3

Durch diese Legirung, welche Arsenik und Zinn aufnimmt, wird der Stein jedenfalls gereinigt.

Sie enthält etwas mehr als 4 At. Cu gegen 1 At. Sn.

Das unreine Schwarzkupfer (bottoms), welches die unterste Schicht des Ganzen ausmacht, bildet dünne Platten von broncefarbigem röthlichem Bruch, ist sonst aber grau und spröde, und enthält:

Kupfer	86,5
Eisen, Mangan, Nickel	3,2
Zinn	0,7
Arsenik	1,8
Schwefel	6,9
	99,1

Die Schlacken von dieser Operation, welche denen von IV gleichen, werden auf die Halde gebracht. Sie enthalten im Durchschnitt 0,4 p. C. Kupfer. Eine Probe gab:

Kieselsäure	40,0
Eisenoxydul	52,9
Thonerde	1,8
Kalkerde	2,4
Talkerde	0,3
Zinnoxydul	0,5
Oxyde von Chrom, Nickel, Kobalt	1,0
Kupfer	0,4
Schwefel	0,35
	99,65

Es sind Gemenge von Singulo- und Bisilicaten (Sauerstoffverhältniss = 1 : 1½).

VII. Darstellung des weissen Extra-Steins, oder das Röstschmelzen des blauen Steins von V. Der Ausdruck Röstschmelzen soll als Uebersetzung des englichen roasting das der Methode eigenthümliche Verfahren bezeichnen, welches den Röst- und Schmelzprozess in eine einzige Operation zusammenzieht. Da diese Arbeit nämlich den Zweck hat, den blauen Stein in einen weissen, ähnlich wie IV, zu verwandeln, und die für die Güte des Kupfers nachtheiligen Stoffe abzuscheiden, so sind zwei unmittelbar auf einander folgende Operationen nöthig: 1. eine langsame Schmelzung oder ein Rösten in mässiger Hitze, wobei durch den Einfluss der Luft der grössere Theil jener Stoffe, zugleich aber auch eine beträchtliche Menge Kupfer oxydirt wird, und 2. eine Schmelzung in starker Hitze, in welcher die Kieselsäure jene Oxyde aufnimmt, und der in der ersten Periode unzersetzt gebliebene Stein sich concentrirt, indem sein Schwefeleisen auf das Kupferoxydul der Schlacke reagirt.

Der blaue Stein ist die einzige kupferhaltige Substanz, welche in diese Arbeit gegeben wird; aber der ihm anhängende Sand und der des Heerdes, die Steine des letzteren und die Luft sind die übrigen wirksamen Stoffe. Jede aus 2 Tonnen Stein bestehende Charge wird in 12 Stunden gemacht, und bevor die nächste eingeführt wird, lässt man den Ofen ¾ Stunden abkühlen. Den Stein wendet man in grossen Stücken von 2—2½ Ctr. an, welche in einigen Abstand von der Feuerbrücke und nicht unmittelbar neben einander gelegt werden.

Man schliesst die beiden Arbeitsthüren sorgfältig, und achtet in der ersten Periode nur auf das Register, so dass der Stein tropfenweise einschmilzt. Nach etwa 8 Stunden ist das Ganze halb geschmolzen; dann schliesst man das Register, worauf Stein und Schlacke sich trennen, die man in Sandformen absticht.

Das Verhältniss der Materialien und Produkte ist hierbei:

Blauer Stein von V.	0,789	Weisser Stein für VIII.	0,588
Sand	0,108	Arme Schlacke für II.	0,103
Thon und Ziegel	0,006	Reiche Schlacke für VI.	0,177
	0,903	Heerd für IV.	0,008
			0,876

Der weisse Stein enthält:

Schwefel	20,1
Kupfer	77,5
Eisen	2,0
	99,6

Ausserdem nur Spuren von Arsenik, Nickel und Kobalt.

Die Schlacken sind Singulosilikate von Eisenoxydul.

VIII. Darstellung des Metallsteins, oder das Röstschmelzen des weissen Extra-Steins. Die Arbeit ist der vorigen ähnlich und hat, wie sie, 2 Perioden. In der ersten erfolgt das eigentliche Rösten, d. h. ein sehr langsames Einschmelzen des Steins bei Luftzutritt; in der zweiten findet die Concentration des Steins unter der Schlacke statt. Da es hier an Schwefeleisen fehlt, so bildet sich in der ersten Periode viel Kupferoxydul; und in der zweiten folglich eine daran reiche Schlacke. Durch die Wirkung dieses oxydirten Kupfers auf den Stein erfolgt eine Metallabscheidung, welche die schädlichen Beimischungen aus dem Stein fortnimmt.

Man verarbeitet den weissen Stein von VII. und den weissen und rothen von VI., doch bilden diese letzteren kaum ⅕ des Ganzen. Auch werden Steine verschiedenen Ursprungs stets getrennt verschmolzen, weil sie Kupfer verschiedener Qualität liefern. Die übrigen Materialien sind die im vorigen Abschnitt erwähnten, auch ist das Detail der Arbeit fast wie dort. Die Dauer jeder Charge ist 8¾ Stunden, wovon auf die erste Periode etwa 2¼ St. kommen.

Das Mengenverhältniss der Materialien und der Produkte ist:

Weisser Stein von VII.	0,712	Metallstein*) VII. für [illegible]	[illegible]
„ „ „ VI.	[illegible]	„ VI. „ „	0,112
Rother „ „ VI.	0,064	Schwarzkupfer von VII. für IX.	0,068
Heerd	0,041	„ „ VI. „ „	0,030
Ziegel und Thon	0,067	Schlacken für VI.	0,318
	0,919	Heerd für IV.	0,004
		Abgänge für VI.	0,002
			0,872

Die Schlacke ist blasig, enthält 34 p. C. Kieselsäure, 52

*) Englisch regule. Es ist ziemlich, wiewohl nicht ganz, mit Dünnstein gleichbedeutend.

Eisenoxydul, 1 Thonerde, 1 Kalkerde und 12 p. C. oxydirtes und geschwefeltes Kupfer.

Der Metallstein ist eine Art Dünnstein, da er aus Schwefelkupfer gemengt mit metallischem Kupfer besteht, welches sich ausserhalb des Ofens durch die Berührung mit der kupferoxydulhaltigen Schlacke bildet. Er ist grau, metallisch glänzend, voller Höhlungen mit Kupfer. Eine Probe enthielt:

Schwefel	18,5
Kupfer	81,1
Eisen	0,2
	99,8

mit Spuren von Arsenik, Zinn, Nickel, Kobalt und Mangan, bestand mithin aus 91 Ċu, 0,3 Ḟe und 8,5 Kupfer.

Das Schwarzkupfer ist körnig im Bruch, etwas schiefrig mit matten und glänzenden Stellen. Es enthält 92,5 Kupfer, 1,6 Eisen (mit Nickel, Kobalt und Mangan), 0,2 Zinn, 0,4 Arsenik, 4,8 Schwefel.

IX. Darstellung von Rohkupfer, oder das Röstschmelzen des gewöhnlichen weissen Steins, der Metallsteine und der unreinen Schwarzkupfer. Bei dieser Arbeit wird durch einen Röstprozess Schwefel und Arsenik verflüchtigt, Eisen und die übrigen fremden Metalle oxydirt und verschlackt, indem einerseits die Luft auf die schmelzende Masse wirkt, und sodann das in grossem Ueberschuss entstandene oxydirte Kupfer auf die noch unzersetzten Theile reagirt, die Abscheidung von Metall bewirkend. Die Produkte sind ein Rohkupfer, welches reiner als die meisten Schwarzkupfer des Continents ist, und eine kupferreiche zur Arbeit IV. kommende Schlacke. Damit aber eine vollständige Wechselwirkung zwischen dem oxydirten uud geschwefelten Metall erfolge, theilt man die ganze Arbeit in 4 Abschnitte von fast gleicher Zeitdauer: 1. das eigentliche Rösten, wobei schweflige Säure fortgeht, und die Masse sich oxydirt; 2. Abkühlung des Ofens bis zu einem gewissen Grade, und Aufbrechen des Inhalts; 3. Wiedererhitzen bis zu einer zweiten teigigen Schmelzung, wobei gleichwie in 2, die Einwirkung der Oxyde auf die Sulfurete vor sich geht; 4. starkes Erhitzen bis zum vollständigen Schmelzen, wobei metallisches Kupfer und Schlacken sich absondern. Im Verlauf der Arbeit fügt man von Zeit zu Zeit sehr reiche,

oxydirtes und geschwefeltes Kupfer enthaltende Erze hinzu. Die Oefen sind den übrigen ähnlich, nur der Feuerraum ist kleiner, der Heerd im Verhältniss etwas grösser. Die Dauer der gesammten Schmelzung beträgt 24 Stunden. Das Rohkupfer lässt man in Sandformen fliessen, und hebt den Stein in grossen Kuchen ab.

Das Verhältniss der Materialien und der Produkte ist folgendes:

Weisser Stein von IV.	0,577	Rohkupfer v. weiss. Stein	0,433
Metallstein von VIII.	0,171	„ v. Metallstein	0,143
Schwarzkupfer v. VI. u. VIII.	0,034	„ v. Schwarzkpf.	0,030
Reiches Erz 6. Kl.	0,035	Schlacke für IV.	0,067
Sand	0,016	Heerd	0,007
Thon	0,008	Abfälle für VI.	0,001
	0,841		0,701

Das Rohkupfer, welches man durch diese Operation erhält, bildet ziemlich dünne Kuchen mit Höhlungen, daher es den Namen blistered copper führt, und von dunkelrothem Bruch ist. Gehalt desselben an fremden Stoffen:

a. von Schlacken und Metallsteinen.
b. von gewöhnlichem weissem Stein.
c. aus Schwarzkupfern der Extra-Arbeit.

	a.	b.	c.
Eisen	0,8	0,7	0,7
Nickel, Kobalt, Mangan	—	0,3	0,9
Zinn, Arsenik	—	0,4	0,8
Schwefel	0,3	0,2	0,1

Die Schlacken sind braunschwarz, gewöhnlich porös, sehr hart und zähe, und enthalten metallisches Kupfer. Eine Probe gab: 47,5 Kieselsäure, 28,6 Eisenoxydul, 16,9 Kupferoxydul, 3,0 Thonerde, 0,9 Oxyde von Niekel, Kobalt und Mangan, 0,3 Zinnoxydul, 2,0 metallisches Kupfer. Sie scheinen demnach Gemenge von Bi- und Trisilikaten zu sein.

X. Das Raffiniren des Rohkupfers (Darstellung von hammergaarem Kupfer). Die für diese Arbeit benutzten Flammöfen haben zwar im Allgemeinen die Beschaffenheit der Schmelzöfen, jedoch liegt der Feuerraum 1,5 Metres tief, um der Flamme eine grössere Ausbreitung zu verschaffen. Auch der

Arbeitsraum ist grösser, um Chargen von mehr als 10 Tonnen einbringen zu können.

Nachdem das Rohkupfer auf den Heerd gebracht worden, verschliesst man die Thüren sorgfältig, und der Arbeiter hat dann in den ersten 18 Stunden nur auf die Feuerung zu achten. Das Kupfer schmilzt nach und nach, es tritt Oxydation und Schlackenbildung ein, wobei die Schlacke ausser Kupferoxydul auch die Oxyde der fremden Metalle aufnimmt. Nach etwa $21\frac{3}{4}$ Stunden ist das Metall frei von jenen, so wie von Schwefel und Arsenik. Alsdann erfolgt das Schäumen, d.h. ein Abziehen und Fortschieben der Schlacke von der Oberfläche. Das Metall befindet sich dann im übergaaren Zustande, weshalb nun eine Operation (toughening) folgt, die durch Anwendung kohliger Stoffe eine Reduktion des aufgenommenen Kupferoxyduls bewirkt, die aber eine scharf bestimmte Grenze hat, da eine längere Berührung des Kupfers mit Kohle die Hammergaare bekanntlich wieder vernichtet. Nach beendigtem Schäumen wirft man nämlich 4—5 Schaufeln Holzkohle (oder einen besonders reinen Anthracit) auf das flüssige Metall, und stösst eine Holzstange von 0,12 M. Durchmesser in die Mitte desselben, wodurch natürlich eine lebhafte Gasentwicklung erfolgt, die nach der Qualität des Metalls 15—25 Minuten dauert. Während dieser Zeit wird der Luftzug im Ofen sehr vermindert. Hierauf macht man die Probe, indem etwas Kupfer in eine Form gegossen, und das Stück mittelst eines Stahlmeissels bis auf $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{3}$ seines Durchschnitts durchgehauen wird. Indem man es dann zerschlägt, ergiebt sich eine gewisse Beschaffenheit der Bruchfläche, die sich nicht beschreiben lässt, und für Kupfer ungleicher Qualität verschieden ist. So haben z. B. beim Kupfer bester Sorte die ersten Proben einen körnigen, matten, dunkelziegelrothen Bruch, der bei den folgenden Proben durch kaum merkliche Uebergänge zu dünnen Fasern von Metallglanz und blassrother Farbe übergeht, worauf jene wiederum gröber werden, allmählig verschwinden, die Farbe mehr in Gelb verläuft. Würde man dann das Kupfer mit der Kohle noch länger in Berührung lassen, so würden diese Erscheinungen sich in umgekehrter Folge wiederholen.

Ist der richtige Zeitpunkt eingetreten, so entfernt man die Kohlen und eine dünne Schlackendecke, wirft eine Schaufel

frischer Kohlen auf, zugleich neues Brennmaterial auf den Rost, um eine Atmosphäre brennbarer Gase zu erzeugen, und schreitet zum Guss. Dieses ist je nach der Bestimmung des Kupfers verschieden. Gewöhnlich wird es mit Giesskellen ausgeschöpft, während welcher Zeit ($1\frac{1}{2}$ Stunden) man fortwährend Proben von dem ausgeschöpften Metall nimmt.

Die Dauer der ganzen Arbeit beträgt 24 Stunden.

Das Material und die Produkte stehen in folgendem Verhältniss:

Rohkupfer	0,954	Raffinirtes Kupfer	0,900
Sand	0,013	Schlacken für IV.	0,055
Ziegel und Thon	0,021	Heerd für IV.	0,022
		Abfälle für VI.	0,002

Eie hohe Temperatur ist die Ursache, weshalb die Raffiniröfen mehr als die übrigen leiden, und jährlich dreimal umgebaut werden müssen, was mit Ausnahme der Heerdsohle geschieht, welche man nur ausbessert.

Die Schlacken vom Raffiniren werden im Ofen nicht ganz flüssig, sie sind blasig, dunkelroth, und schliessen Bruchstücke des Ofenmaterials ein. Die zuletzt entstandenen enthalten ausserdem etwas Kupfer in Körnern. Eine Probe gab bei der Analyse: 47,4 Kieselsäure, 36,2 Kupferoxydul, 3,1 Eisenoxydul, 0,4 Nickel- und Manganoxydul, 0,2 Zinnoxydul, 2,0 Thonerde, 1,0 Kalkerde, 0,2 Talkerde, und 9 p.C. metallisches Kupfer.

Le Play hat die im Handel unterschiedenen Sorten des Kupfers der Werke in Wales und die dafür im Jahre 1848 geltenden Preise mitgetheilt.

1. Qualität, best selected copper (aus den Schlacken-Metallsteinen) 98,0 Pfd. Sterl.
2. Qual., best selected copper (aus den Metallsteinen der Extra-Arbeit) 97,5 Pfd. Sterl.
3. Qual., tough copper, zur Ausfuhr bestimmt, (Kupfer der gewöhnlichen Arbeit, mit $\frac{1}{3}$ der zweiten Sorte gemischt) 96,0 Pfd. Sterl.
4. Qual., tough copper (von der gewöhnlichen Arbeit) 95,2 Pfd. Sterl.
5. Qual., tile copper (desgl. aus minder reinen Erzen) 94,0 Pfd. Sterl.

6. Qual., tile copper (von Schwarzkupfern VI. und VIII.)
93,5 Pfd. Sterl.

Die englische Methode des Kupfergaarmachens im Flammofen oder des Raffinirens hat man in neuerer Zeit auch in Deutschland eingeführt, insbesondere im Mansfeldischen, und zwar mit sehr gutem Erfolge bei Anwendung von Holzgas. Die Qualität der Mansfelder Kupfer hat durch die gänzliche Einstellung der Saigerung sehr gewonnen, welche früher bei aller Sorgfalt doch immer ein bleihaltiges Gaarkupfer zur Folge hatte.

Darstellung des Kupfers aus oxydirten Erzen.

Das Verschmelzen solcher Erze, welche das Kupfer in oxydirtem Zustande enthalten, ist ein viel einfacherer Prozess, eine blosse Reduktion durch Kohle. Da aber fast immer eine gewisse Menge kiesiger Erze mit jenen einbrechen, und eine fast vollständige Gewinnung überhaupt nur möglich ist, wenn man das Metall in einem Stein concentrirt, so hat das Verfahren auch manches mit dem früher beschriebenen gemein.

Kupfergewinnung zu Chessy bei Lyon*). Man verschmilzt hier Kupferlasur und Rothkupfererz. Je nach der Menge der Gangart beträgt der Kupfergehalt in ersterem 20—36, in letzterem 40—67 p.C. Die Oefen sind Krummöfen von 5½ Fuss Höhe mit Vorheerd und Tiegel. Die Beschickung wird so eingerichtet, dass das Erz, durch Gattiren etwa 27 p.C. Kupfer enthaltend, mit 20 p.C. Kalkstein und 50 p.C. Schlacken vermischt wird. 200 Pfd. Beschickung und 150 Pfd. Koaks bilden eine Gicht, deren man 10—14 in 12 Stunden niederschmilzt. Man erhält Schwarzkupfer, Schlacken und ein wenig Stein, die durch Aufgiessen von Wasser von dem Metall, welches in Scheiben gerissen wird, abgezogen werden.

Die Schlacken sind bei gutem Schmelzgange glasig und hellblau, sonst aber schwarz oder roth und porös, unvollständig geflossen. Sie enthalten von Basen Thonerde, Kalkerde und Eisenoxydul; die kupferreichen werden von neuem mit verschmolzen. Letzteres gilt auch von dem Stein.

Das Schwarzkupfer, welches nach Marguerin nur 89,3

*) Vgl. Marguerin in den Ann. des Mines, II. Sér, T. VII. p. 293.

p.C. Kupfer, ausserdem aber Eisen, Schwefel und Eisenoxydulsilikat (?) enthält, wird in einem Spleissheerde mit Steinkohlen gaar gemacht, indem man 60 Ctr. auf den Heerd bringt, sie einschmilzt, die Schlacken von Zeit zu Zeit abzieht, und bei verstärktem Feuer ein Aufkochen des Kupfers eintreten lässt*), welches nach 1 Stunde aufhört, worauf man Proben nimmt, und das Kupfer in Rosettenkupfer verwandelt. Diese Arbeit erfordert 16—17 Stunden, und liefert etwa 83 p. C. Gaarkupfer. Die Gaarschlacken werden beim Schmelzen benutzt.

Beispiele der Kupfergewinnung gleichzeitig aus geschwefelten und oxydirten Erzen liefern mehrere Hüttenwerke des Urals, z. B. die von Bogoslowsk **). Die dortigen Erze, aus den Gruben an der Tura stammend, bestehen zu $\frac{2}{3}$ aus Kiesen (Kupferkies, Kupferglanz), ausserdem aus Malachit u. s. w.; jene brechen in Kalk, letzteres vorzüglich in Quarz. Der Kupfergehalt der Erze beträgt $1\frac{1}{2}$—$7\frac{1}{2}$ p. C.; reichere von 20 p. C. machen kaum $\frac{1}{100}$ des Ganzen aus.

Sie gelangen zunächst zur Roharbeit, für welche in Bogoslowsk 12 Schachtöfen, je drei in einer Hütte und mit gemeinschaftlicher Esse, sich befinden. Die Beschickung besteht aus 66 Th. geschwefelten und 34 Th. oxydirten Erzen, denen man 80 Th. Diorit und 20 Th. Kalkstein, ausserdem aber 14 Th. Rohschlacke, $11\frac{1}{2}$ Th. Schwarzkupferschlacken und $1\frac{1}{2}$ Th. Ofenbrüche zuschlägt. In 24 Stunden sticht man in einem Ofen 360 Pud durch, und gewinnt durch zweimaliges Abstechen in einem Tage 2080 Pfd. Rohstein, der 30—40 p.C. Kupfer und 35—50 p.C. Eisen enthält. Er wird in Stadeln in Quantitäten von 2500 Pud mit Holz 2—3 Tage geröstet.

Zur Schwarzkupferarbeit dienen 6 Flamm- oder Spleissöfen, die mit Holz gefeuert werden. Zuerst lässt man den Stein langsam einschmelzen, wozu 8—9 Stunden erforderlich sind. Dann setzt man das Gebläse in Gang, rührt die Masse zuweilen mit feuchten hölzernen Stäben um, und zieht die Schlacken ab, welche 67,3 p.C. Silikate und 23 p.C. Schwefelverbindungen enthalten, und zur Roharbeit kommen. Hierauf

---

*) Eine Folge der Wirkung des an der Oberfläche entstandenen Kupferoxyduls auf das Schwefelkupfer der flüssigen Masse.

**) P. Laletin im Gorny Journal 1849, Erman's Archiv Bd. 8. S. 381.

bringt man eine neue Menge Stein auf den Heerd, bis dessen Gesammtquantum 250 Pud beträgt, behandelt sie in gleicher Weise, und wirft reiche Schlacken von früheren Arbeiten darauf. Nachdem die Masse 3—4 Tage im Fluss erhalten worden, zeigen sich einzelne Stücke von Kupferstein an der Oberfläche, man zieht dann die Schlacken ab; es erfolgt Aufkochen und Sprützen und Entwicklung von schwefliger Säure. Man lässt den Ofen abkühlen, setzt nach 1½ Stunden nochmals 25 Pud Kupferstein und 5 Pud reiche Schlacken hinzu, feuert von neuem, und wiederholt dies, bis im Ganzen 460 Pud Stein sich auf dem Heerd befinden. Alsdann wird die Schlacke entfernt, starkes Feuer gegeben, nach einiger Zeit gekühlt, und wenn die neuentstandene Schlacke eine rothe Kruste bildet, wieder geheitzt, worauf man die Probe macht. In einen eisernen Löffel ausgeschöpft, darf es, nachdem derselbe in Wasser getaucht worden, nicht fest an ihm haften, seine Oberfläche muss in der Mitte vertieft sein, nicht aber erhaben oder aufgebläht. Man sticht es alsdann in eine eiserne Rinne ab, die mit schwerem Gestübe beschlagen ist, und aus der es in Sandformen fliesst.

Das Schwarzkupfer ist dunkelroth, spröde, im Bruch blasig und uneben. Es enthält 3,32 p. C. Eisen, 0,45 Schwefel, 0,30 Kiesel (?)*).

Die Schlacken von dieser Arbeit sind verschiedener Art. Die arme Schlacke, mit 2—10 p. C. Kupfergehalt, kommt zur Roharbeit; sie sieht blauschwarz und dicht aus. Die dunkelrothen reicheren Schlacken und der Dünnstein werden bei derselben Arbeit mit verschmolzen.

Man producirt in Bogoslowsk jährlich 19000 Pud Schwarzkupfer bei einem Abbrand von 1580 Pud oder 0,08 des Ertrages.

Das Schwarzkupfer wird in denselben Oefen nach Wiederherstellung des Heerdes in Spleisskupfer verwandelt, gleichsam eine Fortsetzung der ersten Arbeit. 200 Pud liefern in 24 Stunden 150 Pud von homogener feinkörniger Beschaffenheit im Bruch, 97,3 Kupfer und etwas Oxydul, 2,1 Eisen, 0,4 Schwefel enthaltend. Ausserdem fallen 40—50 Pud dunkel-

*) Angeblich auch Kupferoxydul, was wenig wahrscheinlich ist.

rother reicher Schlacken, welche ein Gemenge von Schwefelmetallen und Silikaten sind.

Die Verwandlung des Spleisskupfers in hammergaares oder Stück-Kupfer erfolgt in einem Flammofen, auf dessen, von einem glimmerhaltigen Quarzsand und schwerem Gestübe gebildeten Heerd man 125—150 Pud Kohlen, dann 250 Pud Kupferstücke bringt, die in 12 Stunden bei Holzfeuerung hammergaar gemacht werden. Nach 6 Stunden ist das Metall eingeschmolzen; man wirft dann feuchtes Kohlenpulver darauf, rührt mit Stangen von frischem Holz um, und nimmt nach viermaligem Abziehen der Schlacken die Probe; worauf nöthigenfalls der Kohlenzusatz und das Umrühren wiederholt werden, und das Kupfer schliesslich in erwärmte eiserne Formen fliesst. Die Hütte von Bogoslowsk producirt jährlich 16000 Pud Stück-Kupfer, dessen Zusammensetzung bereits S. 251 angeführt wurde.

Neue Methode der Kupfergewinnung von Rivot und Phillips.

Schon vor mehreren Jahren versuchte Napier in England, das Kupfer aus gerösteten Erzen mit Hülfe des elektrischen Stroms abzuscheiden. Man röstete die Erze sorgfältig, brachte sie in einem Flammofen mit Graphitsohle in Fluss, und liess durch das geschmolzene metallische Silikat einen starken elektrischen Strom gehen, indem der eine Pol durch die Sohle hindurchgeführt war, der andere, in eine Eisenplatte endigend, die Oberfläche der flüssigen Masse berührte.

Rivot und Phillips wiederholten diese Versuche, und fanden, dass geschmolzenes Schwefelkupfer, gleichwie Kupferkies und Bleiglanz durch den Strom nur unvollständig zersetzt werden, dass man aber bei dem Verfahren von Napier die Electricität ganz entbehren, und die Abscheidung des Kupfers durch Eisen allein bewirken könne.

Als bei Versuchen im Kleinen Soda als Flussmittel angewandt wurde, erfolgte durch eingetauchte Eisenstäbe die Reduktion schon in einer Viertelstunde, und vollständig; das Kupfer war chemisch rein. Bei Zusatz von Kalkstein oder kalkhaltigem Glase dauerte sie länger, wurde jedoch durch Ver-

mehrung der Zahl der Eisenstäbe beschleunigt. Berührte das Eisen das regulinische Kupfer, so wurde dasselbe eisenhaltig.

Sie schmolzen hierauf in einem Flammofen mehr als 3800 Kilogramme kiesiger Kupfererze, die zuvor sorgfältig geröstet waren, zuerst mit Kalkstein und armen Schlacken, senkten alsdann 6 Eisenstäbe ein, und stachen nach 4 Stunden das Kupfer ab. Es zeigte sich hierbei ein grosser Einsenverbrauch; die Schlacken enthielten 2 — 3 p. C. Kupfer, und wurden durch Umschmelzen mit Eisen nicht ärmer. In Folge dieser Erfahrungen wandten sie neben dem Eisen Kohle an, die indessen nicht erst nach dem Einschmelzen hinzugefügt werden darf, weil sie auf der flüssigen Masse schwimmt, und die starke Oxydation des Eisens dann nicht verhindern kann. Das Verfahren, bei welchem sie schliesslich stehen blieben, war folgendes:

Auf den Heerd des schon geheizten Ofens wird das Gemenge von geröstetem Erz mit Kalkstein oder Sand und Schlacken nebst Holz- oder Steinkohle gebracht, dann noch einige Schaufeln Kohle auf die Masse geworfen, und innerhalb 4 Stunden in Fluss gebracht. Hierauf werden 6 Eisenstangen (zusammen 36—45 Kilogr. an Gewicht) auf passende Weise so eingelegt, dass sie weder die Heerdsohle noch das sich abscheidende Kupfer berühren, und in Zwischenräumen von einer halben Stunde mittelst Kratzen von dem angesetzten Kupfer gereinigt, während zugleich Holz in die geschmolzene Masse getaucht wird. Nach 3 — 4 stündiger Wirkung des Eisens ist die Schlacke bis auf 0,4 — 0,6 p. C. entkupfert. Dann werden die Stangen herausgezogen, und das Kupfer wird abgestochen. Die ganze Operation dauert 8 Stunden.

Der Eisenabgang betrug zwischen 1 und 6 Kilogr. auf 12 — 42 Kilogr. Kupfer. (Kiesiges Erz aus Spanien, mit einem Kupfergehalt von 21 p. C., erforderte 11 Th. Eisen auf 100 Th. Kupfer). Waren die Erze gut geröstet, so erfolgte niemals eine Steinbildung. Stieg die Temperatur zu hoch, so fiel das Kupfer eisenhaltig aus.

Es muss weiteren Erfahrungen vorbehalten bleiben, den Werth dieser Methode, die nach ihren Erfindern nur für arsenik- und antimonhaltige Erze nicht anwendbar ist, zu bestimmen. Jene berechnen (bei Anwendung von 1900 Kilogr.

Erz) eine Kostenersparniss von 17 p. C. gegen das Verfahren von Wales. *)

Cementkupfer.

In Gruben, wo geschwefelte Kupfererze durch den Einfluss der Luft sich oxydiren, löst sich das entstehende schwefelsaure Kupferoxyd in dem das Gestein durchdringenden Wasser auf. Solche (auch Eisenvitriol enthaltende) Grubenwässer pflegt man durch Einlegen von metallischem Eisen zu zersetzen, und das ausgefällte Kupfer Cementkupfer zu nennen. Auf der Insel Anglesea werden täglich 3900 Kubikfuss solcher Cementwasser aus den Gruben gehoben, in Bassins zum Klären geleitet, und dann durch successives Verweilen in Sümpfen, in denen Eisen liegt, entkupfert. Das mit Eisenoxyd und basischen Salzen gemengte Kupfer lässt man eintrocknen (es enthält dann 15 p. C. Kupfer) und setzt es beim Schmelzen des Kupfersteins zu. Die jährliche Produktion von solchem Cementkupfer soll dort 1600—2000 Ctr. betragen.

Zu Schmölnitz in Ungarn giebt man sie zu 2500 Ctr. an. Zu Neusohl, Fahlun, Goslar ist sie viel unbedeutender. Vgl. auch die frühere Darstellung von Cementkupfer aus den Mutterlaugen von Mansfelder Kupfersteinen S. 231, und die später zu beschreibende dortige Entsilberungsmethode.

SILBER.

Es ist sehr leicht, chemisch reines Silber darzustellen. Man löst das mit anderen Metallen (gewöhnlich mit Kupfer) legirte in Salpetersäure auf, schlägt es durch Chlorwasserstoffsäure oder Kochsalz aus der verdünnten Auflösung nieder, wäscht das Chlorsilber vollständig aus, trocknet es, und schmilzt es mit Potasche oder Soda, oder, da hierbei einzelne Körner sich an den Wänden des Tiegels festschmelzen, man glüht es mit gebranntem Kalk. Noch bequemer ist es, das feuchte Chlorsilber mit Wasser und einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu übergiessen, durch ein blankes Eisenblech zu reduciren,

*) Ann. des Mines, IV. Sér. T. XIII.

und das Silberpulver nach dem Auskochen mit verdünnter Salzsäure, mit kohlensaurem Alkali zu einem Regulus zu schmelzen.

Die weisse Farbe und der starke Glanz zeichnen das Silber vor den übrigen Metallen aus. Sein spec. Gew. ist nach G. Rose im geschmolzenen Zustande = $10{,}5$; durch Zusammenpressen unter dem Münzstempel erhöht es sich auf $10{,}57$, während das durch reducirende Stoffe aus seinen Auflösungen gefällte feinpulverige Metall $10{,}62$ wiegt.

Es krystallisirt im regulären System, ist härter als Gold, weicher als Kupfer, und nächst jenem das dehnbarste Metall, da es sich zu Blättchen von $\frac{1}{100000}$ Zoll Dicke ausschlagen und zu so feinem Draht ziehen lässt, dass 400 Fuss desselben kaum einen Gran wiegen. Gleich allen geschmeidigen Metallen zeigt es auf Zerreissungsflächen eine sehnige, hakige Textur.

In der Glühhitze schmilzt es und zwar leichter als Gold und Kupfer, und vermittelst eines Brennspiegels kann es sogar, obwohl schwieriger als Gold, verflüchtigt werden.

Geschmolzenes Silber zeigt das Phänomen des Spratzens, d. h. während des Abkühlens wird ein Theil aus der erstarrenden Masse herausgetrieben, selbst in die Luft geworfen. Diese Erscheinung rührt von einer Absorption von Sauerstoffgas beim Schmelzen her, die das 22fache vom Volum des Silbers betragen kann, welches Quantum während des Abkühlens wieder entweicht. Auch das mit Gold legirte Silber hat diese Eigenschaft, die besonders hervortritt, wenn man Silber unter einer Decke von Salpeter oder salpetersaurem Natron oder chromsaurem Kali schmilzt, während es unter kohlensaurem Alkali nicht spratzt, sondern mit glatter Oberfläche erstarrt *). Dass eine Beimischung unedler Metalle oder eine Decke von Kohlenstaub das Spratzen verhindert, ist leicht erklärlich.

Obgleich das Silber als edles Metall sich in der Hitze nicht oxydirt (nur mittelst eines starken elektrischen Funkens scheint eine Verbrennung mit grünem Licht stattzufinden), und auch, mit

*) Dass in letzteren Fall bei der Reduktion von Chlorsilber kein Spratzen stattfindet hat seinen Grund in der schon vor dem Schmelzen erfolgenden Reduktion.

Alkalien geschmolzen, kein Silberoxyd bildet, so entsteht letzteres doch beim Schmelzen mit Silikaten (Glas, Schlacken) und löst sich in denselben auf. Ebenso, wenn es mit Kupferoxyd geglüht wird, wobei dann Kupferoxydul entsteht; oder wenn es mit Arsenik und Antimon in der Glühhitze in Berührung kommt, wobei sich arseniksaures und antimonsaures Silberoxyd bilden, wie dies beim Rösten silberhaltiger Beschickungen zuweilen geschieht.

Es löst sich am leichtesten in mässig starker Salpetersäure, in der Hitze auch in concentrirter Schwefelsäure auf; Chlorwasserstoffsäure greift es aber fast gar nicht an.

Das Aeq. des Silbers wiegt 1349,66, und wird mit Ag bezeichnet.

Es verbindet sich mit dem Sauerstoff in 3 Verhältnissen zu Oxydul, Oxyd und Superoxyd.

Silberoxyd, aus 1 At. Silber und 1 At. Sauerstoff bestehend, $\dot{A}g$, = 93,1 Silber und 6,9 Sauerstoff, entsteht, wenn die Auflösung eines Silberoxydsalzes mit Kali oder einer alkalischen Erde gefällt, und das braune Hydrat vorsichtig erhitzt wird. Es ist olivengrün, und reducirt sich leicht beim Erhitzen. Unter den eigentlichen Metalloxyden ist es eine der stärksten Basen, und seine Salze sind mit den Natronsalzen isomorph.

Chlorsilber bildet sich auf trocknem gleichwie auf nassem Wege.

a. auf trocknem Wege:

1. wenn Silber oder Schwefelsilber in gewöhnlicher Temperatur oder in der Hitze mit Chlor in Berührung kommt.

2. wenn Silber in der Glühhitze von Chlorwasserstoffgas getroffen wird.

3. wenn Silber mit gewissen Chlormetallen geglüht oder geschmolzen wird. Unter diesen kommt das Chlornatrium (Kochsalz) hier vorzugsweise in Betracht. Winkler und Plattner haben gefunden, dass feines Blattsilber, mit Kochsalz geglüht, fast vollständig in Chlorsilber verwandelt wird. Ist es weniger fein zertheilt, so ist die Chlorsilberbildung nur oberflächlich, und hört bald auf, im Fall nicht die Masse schmilzt, wo das Chlorsilber sich in dem Chlornatrium auflöst. Schmilzt man Silber in bedeckten Tiegeln unter Kochsalz, so verliert

es, wie H. Rose gezeigt hat, fortwährend am Gewicht, indem sich Chlorsilber bildet. Ein $2\frac{1}{2}$ stündiges Schmelzen hatte schon einen Verlust von 2,7 p. C. zur Folge. Dagegen erleidet es keinen Verlust, wenn dem Kochsalz kohlensaures Alkali hinzugesetzt wird. In ähnlicher Weise bildet Kupfer, mit Kochsalz geschmolzen, Kupferchlorür; aber eine Legirung von Kupfer und Silber giebt nur dies letztere, kein Chlorsilber.

Dies sind die Wege, auf welchen sich das Chlorsilber bei der europäischen Amalgamation bildet.

b. auf nassem Wege entsteht Chlorsilber:

a. durch Fällung einer Silberauflösung mit Chlorwasserstoffsäure, Kochsalz oder überhaupt einem Chlormetall.

2. durch Einwirkung der Auflösung von Kochsalz, Salmiak oder anderen Chlormetallen auf Silber. Wenn man feinzertheiltes Silber mit einer Kochsalzauflösung behandelt, so verwandelt es sich in Chlorsilber. Hierauf beruht auch die Erscheinung, dass Silbermünzen, die lange im Seewasser gelegen hatten, sich an der Oberfläche mit Chlorsilber bedeckt fanden.

3. durch Einwirkung von Eisenchlorid, Kupferchlorid oder Quecksilberchlorid auf Silber (und Schwefelsilber, s. d.), wobei nach Einigen zuerst Silberchlorür (Ag Cl) entstehen soll, welches sodann in Chlorid übergeht, während sich Eisenchlorür, Kupferchlorür oder Quecksilberchlorür bilden. Die Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure oder von Kochsalz trägt viel zur schnelleren Wirkung bei.

Die unter 2. und 3. angeführten Bildungsweisen des Chlorsilbers finden bei der amerikanischen Amalgamation statt.

Das Chlorsilber bildet ein weisses Pulver, welches am Lichte violett, grau und schwarz wird, indem unter Entwikkelung von Chlor Silberchlorür entsteht. In der Hitze schmilzt es ziemlich leicht zu einer braungelben Flüssigkeit, welche zu einer durchscheinenden zähen Masse erstarrt, die sich mit dem Messer schneiden lässt, daher der alte Name Hornsilber. Als solches (Silberhornerz) kommt es natürlich vor, zum Theil in Formen des regulärem Systems krystallisirt. Es ist weder flüchtig, noch wird es in höherer Temperatur für sich zersetzt. Es ist in Wasser unauflöslich, löst sich aber in den Auflösungen alkalischer und alkalischerdiger Chlormetalle, z. B. von

Kochsalz, Salmiak, Chlorcalcium auf, und zwar besonders, wenn dieselben concentrirt sind, und das Chlorsilber nicht geschmolzen war. Es bilden sich hierbei Doppelchlorüre, welche aber durch Zusatz von Wasser zersetzt werden, wobei das Chlorsilber sich grossentheils niederschlägt. Die Auflöslichkeit des Chlorsilbers in Kochsalz ist für die Amalgamation von grosser Bedeutung. Auch die später zu erwähnende Entsilberungsmethode von Augustin beruht auf diesem Verhalten.

Auch in concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst es sich etwas auf, und wird durch Wasser wieder abgeschieden.

Ammoniak löst Chlorsilber, besonders das nicht geschmolzene, leicht auf.

Die Zersetzung des Chlorsilbers und seine Reduktion zu Silber erfolgt theils, wie bereits angeführt wurde, beim Erhitzen mit reinen oder kohlensauren Alkalien und Erden, theils auf nassem Wege durch ein anderes Metall, wie Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber u. s. w. In diesem Fall ist die Gegenwart von Wasser unerlässlich, obwohl Zink und Eisen schon auf das trockne Chlorsilber, nur vermittelst der Feuchtigkeit der Luft, wirken.

Nach Karsten folgen auf diese beiden die übrigen Metalle mit abnehmender Kraft der Zersetzung in der Reihe: Arsenik, Blei, Kupfer, Antimon, Quecksilber, Zinn, Wismuth. Arsenik erfordert etwa 15 mal, Wismuth 130 mal so viel Zeit zur Zerlegung des Chlorsilbers als Zink oder Eisen. Das Produkt ist stets eine niedere Chlorverbindung (Eisenchlorür, Kupferchlorür, Quecksilberchlorür).

Ein geringer Zusatz von Chlorwasserstoffsäure befördert die Reduktion des Chlorsilbers sehr, in höherem Grade jedoch beim Quecksilber und Blei als beim Kupfer.

Bei gleichzeitiger Einwirkung zweier Metalle auf das Chlorsilber wird die Zersetzung noch mehr beschleunigt, und dann wird nur das mehr elektronegative Metall in Chlorür verwandelt, das elektropositivere bleibt unverändert, selbst wenn auch blos dieses das Chlorsilber unmittelbar berührt. Dies ist z. B. beim Kupfer und Quecksilber der Fall, wo nur Quecksilberchlorür sich bildet. Kupferchlorid, gleich wie Eisenchlorid, wird durch Quecksilber zersetzt, indem Kupferchlorür oder Eisenchlorür und Quecksilberchlorür entstehen, von denen sich

das erstere bei Luftzutritt nach und nach in ein basisches Chlorid verwandelt.) Wendet man Eisen und Quecksilber an, so entsteht kein Quecksilberchlorür, sondern nur Eisenchlorür und Silberamalgam.

Die Reduktion des Chlorsilbers durch Metalle wird durch die Gegenwart alkalischer Chlorüre, z. B. des Kochsalzes, ausserordentlich beschleunigt, und zwar um so mehr, je concentrirter die Auflösung derselben ist. Dies beruht darauf, dass das Chlorsilber in letzterer auflöslich ist, und der flüssige Zustand für die chemische Wirkung der geeignetste ist. So wird das Chlorsilber, bei Gegenwart einer concentrirten Kochsalzauflösung, durch Quecksilber schneller zerlegt, als an und für sich durch Eisen oder Zink.

Die Zerlegung des Chlorsilbers durch Metalle ist bei der Amalgamation der Silberze ein Gegenstand von grosser Wichtigkeit; bei der amerikanischen erfolgt sie durch Quecksilber allein, bei der europäischen durch Eisen und Quecksilber; bei jener theilt sich das Quecksilber in das Chlor und das Silber, bei dieser tritt das Chlor ausschliesslich an das Eisen, das Quecksilber nur an das Silber.

Schwefelsilber, aus 1 At. Silber und 1 At. Schwefel bestehend, $\dot{A}g$ = 87,05 Silber und 12,95 Schwefel, kommt als Silberglanz (Glaserz) in Formen des regulären Systems vor, und bildet einen Bestandtheil der wichtigsten Silbererze (Rothgültigerz, Sprödglaserz, Fahlerze etc.). Lässt sich durch Zusammenschmelzen von Silber mit Schwefel oder durch Fällung einer Silberauflösung mittelst Schwefelwasserstoff leicht darstellen. Es hat eine schwarze Farbe, ist eine starke Basis, wird beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen nicht zersetzt, reducirt sich nach Fournet im Kohlentiegel vollständig, bei Gegenwart anderer Schwefelmetalle aber nur theilweise, wird bei vorsichtigem Erhitzen an der Luft in schwefelsaures Silberoxyd verwandelt, welches in stärkerer Hitze metallisches Silber hinterlässt, indem schweflige Säure und Sauerstoffgas fortgehen. Wasserdämpfe zerlegen Schwefelsilber und zwar leichter bei geringer Hitze, wobei es noch lange nicht schmilzt, als in der Schmelzhitze. G. Bischof, dem wir diese in geologischer Hinsicht wichtige Thatsache verdanken, erhielt das reducirte Silber in denselben baum-, moos- und drahtförmigen

Gestalten, wie sie das gediegene Silber zeigt. Auch wenn Schwefelsilber nur wenig über den Siedepunkt des Schwefels erhitzt wird und dann bei Luftzutritt erkaltet, bemerkt man eine Abscheidung von Silber in feinen Fäden *). In Wasserstoffgas geglüht, wird es vollständig reducirt. Durch Eisen wird es im Schmelzen vollkommen zerlegt; ist aber Schwefelblei oder Schwefelkupfer zugegen, so bleibt ein Theil Schwefelsilber unzersetzt. Eben so vermögen Blei oder Kupfer das Schwefelsilber nicht ganz zu zersetzen. Durch Zusammenreiben mit Quecksilber entsteht ein Silberamalgam und Schwefelquecksilber. Chlor wirkt erst in der Hitze und etwas langsam, bewirkt aber doch eine vollständige Verwandlung in Chlorsilber. Mit Kochsalz geröstet, wird es nur sehr wenig angegriffen, und es entstehen nur Spuren von Chlorsilber.

Die Wirkung der Chloride von Kupfer, Eisen und Quecksilber auf das Schwefelsilber und Schwefelantimonsilber, welche für die amerikanische Amalgamation von Wichtigkeit ist, haben insbesondere Karsten **) und Boussingault ***) näher untersucht.

Nach Karsten üben Kupfer- und Eisenchlorid in ihren Auflösungen bei gewöhnlicher Temperatur keine zersetzende Wirkung auf das Schwefelsilber aus. Wird ein Gemenge von Kupfervitriol oder Eisenvitriol, Kochsalz und Schwefelsilber längere Zeit im feuchten Zustande sich selbst überlassen, so bildet sich eine gewisse Menge Chlorsilber. Auch Boussingault fand, dass Kupferchloridauflösung bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach längerer Zeit Schwefelsilber nicht verändert. Enthält die Flüssigkeit aber zugleich einen Ueberschuss an Kochsalz, so entfärbt sie sich nach wenigen Tagen, und es entsteht ein Gemenge von Chlorsilber, Schwefelkupfer und Schwefel, während in der Flüssigkeit ein Doppelsalz von Kupferchlorür und Chlornatrium aufgelöst bleibt. Wenn man daher statt des Kupferchlorids Kupferchlorür mit Kochsalz auf

---

*) Poggend. Ann. Bd. 60. S. 289.

**) Der Amalgamationsprozess. Abhandl. der K. Akad. der Wiss. zu Berlin v. Jahre 1828.

***) Ann. Chim. Phys. LI. 337. und Poggend. Ann. Bd. [illegible] S. 109.

Schwefelsilber wirken lässt, so bilden sich in viel kürzerer Zeit nur Chlorsilber und Kupferbisulfuret *).

Bei der amerikanischen Amalgamation scheint das Kupferchlorid des Magistrals theils durch das gediegene Silber der Erze, theils durch das Quecksilber in Kupferchlorür verwandelt zu werden, und dies das Schwefelsilber in Chlorsilber umzusetzen.

Karsten hat gefunden, dass eine kochende und concentrirte Auflösung von Kupferchlorid das Schwefelsilber und alle übrigen Schwefelmetalle, obwohl langsam, zersetzt, wobei eine entsprechende Menge Chlormetall neben Kupferchlorür entsteht, der Schwefel sich in Substanz abzusondern scheint, aber weder eine Verbindung desselben mit Sauerstoff oder Wasserstoff sich bildet. Schneller als bei reinem Schwefelsilber tritt die Zersetzung bei seinen Verbindungen mit Schwefelantimon ein, wobei natürlich Antimonchlorid sich bildet.

Nach Karsten wird Schwefelquecksilber (Zinnober) beim Kochen von einer concentrirten Kupferchloridlösung vollständig aufgenommen, wobei weder Kupferchlorür noch eine Oxydationsstufe des Schwefels (auch keine Abscheidung) nachzuweisen sind. Ich habe indessen gefunden **), dass allerdings ein Theil Schwefel sich abscheidet, Kupferchlorür sich bildet, und bei grösseren Mengen Schwefelquecksilber sich ein orangerothes Pulver niederschlägt, welches ein Gemenge von unterschwefligsaurem Kupferoxydul-Quecksilberoxydul mit Schwefelquecksilberchlorid (und freiem Schwefel) ist. Die Entstehung jener unterschwefligsauren Salze neben Kupferchlorür und Chlorwasserstoffsäure erfolgt durch die gegenseitige Wirkung von Schwefelquecksilber oder Schwefelkupfer (Ću) auf Kupferchlorid.

Silbererze.

Die vorzüglichsten und für die Gewinnung des Silbers wichtigsten Erze sind:

1. Gediegen Silber, oft goldhaltig.

*) Dies aus den Versuchen von Boussingault folgende Resultat widerspricht jedoch, wie schon L. Gmelin bemerkte, der Theorie, wonach Kupfersulfuret entstehen muss.

**) Poggend. Ann. Bd. 61. S. 401.

2. Silberhornerz, Chlorsilber, $\acute{A}g\,Cl$, = 75,₂₅ p. C. Silber.

3. Silberglanz (Glaserz), Schwefelsilber, $\acute{A}g$, = 87,05 p. C. Silber.

4. Miargyrit, einfach Schwefelantimonsilber, $\acute{A}g\,\overset{'''}{Sb}$, = 35,86 p. C. Silber.

5. Rothgültigerz, und zwar a. dunkles R., Drittel-Schwefelantimonsilber, $\acute{A}g^3\,\overset{'''}{Sb}$, = 58,98 p. C., und b. lichtes R., Drittel-Schwefelarseniksilber, $\acute{A}g^3\,\overset{'''}{As}$, = 65,38 p. C. Silber. Besonders das erstere ist an vielen Orten das vorherrschende Silbererz.

6. Sprödglaserz, Sechstel-Schwefelantimonsilber, $\acute{A}g^6\,\overset{'''}{Sb}$; Silbergehalt = 70,32 p. C. Scheint zum Theil auch Schwefelarsenik zu enthalten.

7. Polybasit, Neuntel-Schwefelantimon- (und Arsenik-) Silber (und Kupfer), $(\acute{A}g, \acute{C}u)^9\,(\overset{'''}{Sb}, \overset{'''}{As})$, 64,3 — 72,4 p. C. Silber enthaltend.

Fahlerz (Vgl. Kupfererze). Die silberhaltigen Varietäten haben einen sehr verschiedenen Silbergehalt. Das Maximum (31,3 p. C.) fand sich bisher in dem Antimon-Fahlerz von Habacht-Fundgrube bei Freiberg.

Ausserdem kommen seltener vor:

Amalgam ($AgHy^2$ und $AgHy^3$), Antimonsilber, Arseniksilber (ausserdem Antimon und Eisen nebst etwas Schwefel enthaltend), Tellursilber, Selensilber, Eukairit, Silberkupferglanz ($\acute{A}g\,\acute{C}u$), Schilfglaserz, Weissgültigerz, Aftonit, Bromsilber, Embolith, Jodsilber u. s. w.

Eine grosse Menge Silber wird aber gar nicht aus eigentlichen Silbererzen. sondern aus silberhaltigem Bleiglanz gewonnen.

Die Silbererze kommen fast ausschliesslich auf Gängen im Gneis, Glimmerschiefer, Grauwacke und Thonschiefer vor, begleitet von Blei- und Kupfererzen, Blende, Schwefelkies, Spatheisenstein, erdigen Carbonaten, Schwerspath, Quarz etc.

Metallurgische Behandlung der Silbererze.

Kaum irgendwo kommen Silbererze ohne Begleitung von Blei- und Kupfererzen vor. Beim Blei wurde angeführt, auf

welche Art man aus silberhaltigen Bleierzen zuletzt eine Legirung von Silber und Blei, Werkblei oder Werke genannt, erhält, und wie man arme Erze mit Kiesen verschmilzt, in einem Rohstein das Silber sammelt, und es aus diesem durch bleihaltige Produkte in gleicher Verbindung abscheidet. Alle in den verschiedenen Gegenden üblichen Schmelzprozesse silberhaltiger Bleierze liefern zuletzt Werkblei, welches durch die Treibarbeit oder das Abtreiben im Treibheerde zerlegt wird, wobei man das Silber metallisch, das Blei als Oxyd (Bleiglätte) gewinnt.

Silberhaltige Kupfererze liefern beim Verschmelzen silberhaltigen Kupferstein und silberhaltiges Schwarzkupfer. Die Scheidung des Silbers vom Kupfer nimmt man entweder mit jenem vor, und bewirkt sie durch Amalgamation oder durch die neueren Extraktionsmethoden; oder mit dem Schwarzkupfer, welches entweder durch Amalgamation oder durch einen besondern Prozess, die Saigerung, entsilbert wird.

Nur diejenigen Silbererze, welche höchst wenig Kupfer oder Blei enthalten, werden direkt der Amalgamation unterworfen, die in zwei durch theoretische und praktische Unterschiede bedingte Methoden, die europäische und amerikanische, zerfällt.

Die Treibarbeit, die Saigerung, die Amalgamation und die Extraktion mit oder ohne Kochsalz sind also die eigenthümlichen Scheidungsmethoden für das Silber.

Die Treibarbeit.

Unter dem Abtreiben des Silbers versteht man das Schmelzen des silberhaltigen Bleis auf dem Heerd eines Gebläse-Flammofens, wobei der Sauerstoff der Luft das Blei in Bleioxyd oder Bleiglätte verwandelt, welche theils vom Heerde abfliesst, theils in ihn eindringt, während zuletzt das Silber allein übrig bleibt. Der reducirende Schmelzprozess, wodurch man alsdann die Glätte wieder in metallisches Blei verwandelt, heisst das Frischen der Glätte.

Der zum Abtreiben dienende Flammofen heisst der Treibheerd, nach seinem Haupttheil, einem gewöhnlichen kreisrunden flach vertieften Heerde. Sehr wichtig ist das Material des Heerdes, welches der Oxydation des Bleis nicht hinderlich

sein, d. h. keine Kohlen enthalten darf, und denjenigen Grad von Porosität besitzen muss, um das Einsaugen eines Theils Bleiglätte zu gestatten. Lange Zeit schlug man den Heerd aus ausgelaugter Holzasche, mit oder ohne Zusatz von etwas gelöschtem Kalk, bis man später mit grösserem Vortheil Kalkmergel anwandte. Er ist mit einer gewöhnlich beweglichen Haube (Treibehut) bedeckt. In seiner Umfassung befinden sich zwei Formlöcher, in denen die Formen (Kannen) liegen, das Schürloch, das Flammenloch und das Glättloch. Das letztere, dem Gebläse gegenüber angebracht, dient zur Entfernung der Glätte, welche aus demselben über die Ofenbrust herabfliesst. Auf dem Rost des Feuerraums brennt man gewöhnlich Holz, dessen Flamme durch das Flammenloch in den Heerd gelangt.

Die Quantität Werkblei, welche zu einem Treiben kommt, ist nicht überall gleich, 60—100 Ctr. gewöhnlich. Häufig setzt man anfangs nur einen Theil der Werke auf den Heerd, und trägt die übrigen nach, sobald durch das Abfliessen der Glätte Platz entsteht. Wenn die Metalle flüssig geworden sind, so bildet sich eine teigige schwer schmelzbare Masse auf der Oberfläche, der Abzug, welcher aus Bleioxyd, Schwefel, Arsenik- oder Antimonverbindungen und Mergeltheilen besteht, und durch das Glättloch herausgezogen wird, während man gleichzeitig das Feuer verstärkt hat. Etwas später folgt eine zweite Abscheidung von zink-antimon-arsenik- und eisenhaltigem Bleioxyd, der Abstrich, die erste und unreinste Glätte; man schneidet nun den Heerdrand an dem Glättloche etwas ein (das Oeffnen der Glättgasse), und lässt den Abstrich mit Hülfe eines Hakens durch letztern abfliessen. Alsdann folgt die Bildung der eigentlichen Glätte, die sich 20—22 Stunden fortsetzt.

Da wo arme Werke abgetrieben werden, vollendet man das Treiben nicht, sondern concentrirt jene nur (Armtreiben), und nimmt die so angereicherten Werke zu einem gemeinschaftlichen Treiben (Reichtreiben) bis zum Blicken.

Um möglichst wenig Silber zu verlieren, ist es nothwendig, durch richtige Leitung des Feuers das Treiben weder in zu starker noch zu schwacher Hitze vor sich gehen zu lassen. Denn wenn man stark feuert, das Gebläse lebhaft wirken, und die Glätte immer rasch abfliessen lässt, so dass die treibende

Metallfläche entblösst wird, so verflüchtigt sich viel Blei, und es scheint sich Silberoxyd zu bilden, welches sich mit Bleioxyd vereinigt. Da es aber durch metallisches Blei reducirt werden muss, so wird die Glätte um so silberärmer sein, je länger sie mit dem flüssigen Metall im Heerde in Berührung stand. Wenn umgekehrt durch zu geringe Hitze das Treiben verzögert wird, die Glätte sehr langsam abfliesst, so wird sehr viel von ihr von der Heerdmasse aufgenommen; es entsteht sehr viel Heerd (so heisst die mit Glätte durchdrungene Mergelmasse), und da dieser Antheil Bleioxyd nicht mehr mit dem Metall in Berührung kommt, so ist er stets reicher an Silber als der abfliessende. Während nun in Folge des abnehmenden Bleigehalts in der treibenden Legirung gegen das Ende der Operation die Hitze stärker sein muss, so fallen auch Glätte und Heerd nothwendigerweise immer silberreicher aus. Man pflegt daher beim Abtreiben reicher Werke die später fallende Glätte wieder für sich zu einem ärmeren Werkblei zu reduciren, und nennt sie Vorschläge oder Scheidenglätte.

Die Beendigung des Treibens giebt sich durch das Blikken des Silbers zu erkennen, ein wiederholtes Ueberlaufen mit Farben, bedingt durch die Bildung der letzten Portionen Bleioxyd, worauf die Bewegung aufhört, und das Silber mit seiner eigenthümlicheu hellen Farbe und mit seinem starken Glanz erscheint. Dann wird das Gebläse abgeschützt, das Feuer ausgelöscht, und heisses Wasser auf das Blicksilber gegossen. Das letztere ist nun noch kein reines Silber, sondern im Durchschnitt 15löthig, und obwohl man seinen Feingehalt durch eine nur geringe Verlängerung der Arbeit sehr erhöhen könnte, so fürchtet man doch die dabei möglichen Silberverluste. Es muss deshalb feingebrannt werden.

Nach Winkler enthält der Heerd bei der Treibarbeit auf den Freiberger Hütten $1\frac{1}{2}$ Lth. Silber im Ctr., so wie 58—65 p. C. metallisches Blei. Der Abstrich zeigt einen Gehalt von 70—80 p.C. Blei und $\frac{1}{8}$—$\frac{1}{4}$ Lth. Silber. Die Glätte scheint das Silber theils als Silberoxyd, theils in Folge eingehüllter Werkbleitheilchen zu enthalten; dieser Gehalt beträgt $\frac{1}{16}$—$\frac{1}{8}$ Lth. Der gesammte Silberverlust beim Treiben wird zu $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ p.C. des auf den Heerd gebrachten Silbers veranschlagt, der Bleiverlust aber zu etwa 8 p.C., der grösstentheils durch Ver-

flüchtigung entsteht, und bei den früheren Aschenheerden noch viel grösser war.

In Freiberg liefern 100 Ctr. Werke im Durchschnitt folgende Mengen der einzelnen Produkte:

130—180 Mark Blicksilber
2 Ctr. Abzug.
5½ Ctr. Abstrich.
21½ „ Heerd.
18 „ Scheideglätte.
66 „ sonstige Glätte.

Auf der Klausthaler Hütte, wo man 160 Ctr. Werke zu einem Treiben aufsetzt, erhält man

	von Schlichwerken:	von Steinwerken:
Blicksilber	56 Mark	62 Mark
Glätte	118 Ctr.	112 Ctr.

Heerd 21 Ctr,
Abstrich 15—18 „
Bleiische Vorschläge 6 „

Das Blicksilber zeigt hier 14—15 Lth. Feingehalt. Der Abstrich hat 80—84 Pfd. Blei und 1¼—1½ Lth. Silber, der Heerd 82—88 Pfund Blei und ½—1 Lth. Silber im Ctr.

Der Abstrich von dieser Hütte stellt eine theils dichte, theils sehr gleichförmig poröse braune Masse dar, deren spec. Gew. = 6,84 ist, und die nach meiner Untersuchung 13,89 p. C. Antimon, wahrscheinlich als Antimonsäure, enthält.

Das Frischen der Glätte oder die Reduktion derselben zu metallischem Blei erfolgt durch Kohle in Schacht- oder Flammöfen. In Freiberg bedient man sich der Halbhohöfen (7—8′ hoch von der Form bis zur Gicht) oder noch niedrigerer (von 3′ Höhe), und reducirt jetzt ohne alle Schlackenzusätze. Doch bilden sich stets aus der Asche und dem Ofenmaterial nebst dem Eisen der Glätte und einem Theil Bleioxyd, etwa 10—15 p. C. Frischschlacken, welche umgeschmolzen werden.

Das Frischblei enthält etwas Kupfer, Eisen, Zink, Antimon, Arsenik, deren Menge in dem durch Umschmelzen der Schlacke erhaltenen Schlackenblei noch grösser ist. Es wird deshalb auf der Schlackengasse eines kalt stehenden

Schmelzofen gesaigert, wobei Dörner zurückbleiben, und das Metall fast rein ausfliesst. (Plattner fand in einer Probe nur 0,2 p. C. Kupfer, nebst Spuren von Arsenik und Antimon)

Auch der Abstrich wird oft gefrischt, und ein für die Schrotfabrikation geeignetes arsenik- und antimonhaltiges Abstrichblei (Hartblei) daraus erhalten; oder er wird direkt in einem Treibheerd, dessen Sohle mit Kohlenpulver bedeckt ist, zu einem reineren Blei reducirt. Welche Verwendung sonst aber die Nebenprodukte vor der Treibarbeit als Zuschläge für die Bleischmelzprozesse finden, ist im Früheren mehrfach angeführt worden.

Der Saigerprozess.

Die Trennung des Silbers vom Kupfer durch Saigerung ist eine schon lange Zeit eingeführte Arbeit, welche darin besteht, dass man das silberhaltige Kupfer mit Blei zusammenschmilzt, und das Gemisch einer nicht bis zum Schmelzen des Ganzen steigenden Temperatur aussetzt, wobei das Silber mit dem Blei verbunden ausfliesst, und durch Abtreiben von ihm geschieden wird.

Wenn hierbei sämmtliches Silber und Blei vom Kupfer sich trennte, so würde der Prozess sehr einfach sein. Allein dies ist nicht der Fall, sondern es bleibt eine gewisse Menge Silber und Blei beim Kupfer, daher ein einmaliges Saigern nicht ausreicht. Die Folge davon sind eine Menge von Zwischenprodukten, die jedes für sich verarbeitet werden müssen, und ein hierdurch bedingter Verlust an allen drei Metallen, endlich aber ein Bleigehalt in dem entsilberten Kupfer, der sich beim Gaarmachen nicht entfernen lässt, und dem Kupfer viel von seinem Werthe nimmt.

Der Silbergehalt im Kupfer darf nicht unter 8 — 9 Lth., und nicht über 20 Lth. im Ctr. betragen, wenn die Saigerung mit Vortheil geschehen soll.

Silberarmes Kupfer würde die Kosten nicht tragen, während ein sehr reiches durch einmalige Saigerung nur höchst unvollständig entsilbert werden würde; man zieht in letzterem Fall die Behandlung mit Schwefelsäure (s. Affinirung, beim Gold) vor.

Erfahrungsmässig erfordern 3 Th. Kupfer 10 — 11 Th. Blei,

(jedes Lth. Silber 15—16 Pfd. Blei). Dieses Verhältniss entspricht fast genau je 1 At. beider Metalle; denn 3 Th. Kupfer : 10 Th. Blei ist = 100 : 333⅓, und 1 At. Cu : 1 At. Pb = 100 : 327.

Die einzelnen Operationen sind nun folgende:

1. Das Frischen, d. h. das Zusammenschmelzen des silberhaltigen Kupfers mit Blei. 2. Das Saigern der Frischstücke, wobei Werke, welche zur Treibarbeit kommen, und Kienstöcke fallen. 3. Das Darren der Kienstöcke, ein oxydirendes Erhitzen, welches Darrlinge liefert, die zu Gaarkupfer verarbeitet werden, und Dörner (Krätz, Darrost), ein silberhaltiges Gemenge von Bleioxyd und Kupferoxydul.

Die Dörner nebst den sonstigen Abfällen werden über Schachtöfen verschmolzen, das Krätz- oder Dörnerschmelzen. Hieraus resultiren Werke und Schlacken. Die Werke, welche ein silber- und kupferhaltiges Blei sind, werden gesaigert; sie liefern Werke, die beim Frischen statt Blei benutzt werden, so wie Krätzkienstöcke. Durch das Darren der letzteren entstehen Krätzdarrlinge, welche Krätzgaarkupfer liefern, und eine neue Quantität Dörner.

Die Schlacken werden verschmolzen, wobei Werke und Schlacken fallen; letztere werden mehrfach auf gleiche Art behandelt, das Schlackenschmelzen. Die hierbei entstehenden Werke werden gesaigert, die Schlackenkienstöcke gedarrt, und die Schlackendarrlinge in Schlackengaarkupfer verwandelt.

Das Frischen geschieht in niedrigen Schachtöfen (Krummöfen), in denen das zerbrochene Schwarzkupfer mit dem Blei zusammengeschmolzen wird, indem man zuerst jenes flüssig macht, dann letzteres zusetzt, und das Ganze durch Umrühren gut vermischt. Die Formen sind kupferne Frischpfannen, in denen die Frischstücke als Scheiben von 2 Fuss Durchmesser und 3—3½ Zoll Dicke, im Gewicht [illegible] Ctr., erhalten werden. Werden statt des Bleis schon erzeugte Werke benutzt, so heisst die Operation Reichfrischen, im Gegensatz zum Armfrischen. Die bei diesen Arbeiten sich erzeugenden Schlacken enthalten oft 40—60 p. C. Blei und 3—5 p. C. Kupfer, ausserdem Eisenoxydul, Thonerde, auch ½ Lth. Silber im Ctr., daher sie zum Krätz- oder Schlackenschmelzen kommen.

Das Saigern der Frischstücke erfolgt in einem eigenthümlichen Saigerheerd, dessen Haupttheil zwei oben abgeschrägte mit eisernen Platten, Saigerscharten, belegte Mauern sind, die $\frac{1}{2}$ — 1 Fuss von einander abstehen, so dass jene eine Spalte zwischen sich lassen, durch welche das abschmelzende silberhaltige Blei in den Zwischenraum, die Saigergasse, fliesst. Die Frischstücke stellt man aufrecht auf diesen Heerd, legt glühende Kohlen zwischen dieselben, während man den Zutritt der Luft abhält. Das abfliessende Werkblei giesst man in Formen, und übergiebt es der Treibarbeit.

Nach Karstens Untersuchungen *) bleibt sich die Zusammensetzung der während der Dauer des Saigerns abfliessenden Legirung von Blei und Silber fast ganz gleich. Proben solchen Werkbleis, welche auf der früheren Saigerhütte bei Neustadt an der Dosse in 7 verschiedenen Zeitabschnitten gesammelt waren, ergaben einen Gehalt von 2,2 — 2,1 — 2,2 — 2,3 — 2,8 — 2,5 — 2,7 p. C. Kupfer, und in 200 Pfd. einen Silbergehalt von 10,5 — 10,5 — 10,75 — 10,75 — 10,75 — 10,8 — 10,8 Lth.

Karsten hat zugleich gefunden, dass wenn eine aus 10 Th. Blei und 3 Th. Kupfer bestehende Legirung, die, ausgegossen und schnell abgekühlt, ganz homogen erscheint, alsdann anhaltend geglüht (jedoch nicht geschmolzen) und dann in kaltem Wasser abgelöscht wird, sie sich in eine rothe und graue Legirung trennt, die auf der Bruchfläche deutlich zu unterscheiden sind, und die bei langsamer Abkühlung nicht zum Vorschein kommen. Die Bildung dieser besonderen Verbindungen erfolgt also, ohne dass das Ganze flüssig wird.

Durch das Saigern werden im Durchschnitt $\frac{9}{10}$ des Silbers dem Kupfer entzogen (im Fall sich der Silbergehalt in den früher bemerkten Grenzen hielt) und in die Werke übergeführt.

Nach beendigter Operation bleiben die abgesaigerten Scheiben in Gestalt einer porösen röthlichgrauen Masse auf dem Heerde, und heissen nun Kienstöcke. Sie enthalten $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ an Blei (Karsten fand 24,6 — 32,9 p. C.); durch fortgesetztes Saigern liesse sich dieser Bleigehalt (sammt einer ent-

*) Ueber den Saigerhüttenprozess. Schriften der K. Akad. d. Wissenschaften zu Berlin vom J. 1824.

sprechenden Menge Silber) allerdings vermindern, allein dies würde die Kosten vermehren, und die erforderliche höhere Temperatur würde sie leicht zum Schmelzen bringen.

Schon Karsten hat die Aufmerksamkeit auf die bestimmten Verhältnisse gelenkt, welche zwischen Blei und Kupfer in den Werken und Kienstöcken der nämlichen Arbeit obwalten. Wenn die oben angeführte Zusammensetzung der Werke im Durchschnitt 2,5 p. C. Kupfer gegen 97,5 p. C. Blei ergab, so ist dies 1 At. Kupfer gegen 12 At. Blei. Ein Kienstock dagegen, welcher 21,23 p. C. Blei enthielte, d. h. wie der bleiärmste zusammengesetzt ist, bestände umgekehrt aus 1 At. Blei und 12 At. Kupfer. Deswegen scheint eben das ursprüngliche Verhältniss das gleicher Atome sein zu müssen.

Wenn die Kienstöcke im glühenden Zustande, jedoch nur bei einer gewissen Temperatur, die weder zu hoch, noch zu niedrig sein darf, mit Wasser übergossen werden, so findet eine neue Abscheidung von silber- und kupferhaltigem Blei statt *), welches gleichsam tropfenweise ausschmilzt. Der Kupfergehalt beträgt darin nach Karsten 2,8 p. C. Diese Erscheinung erklärt sich daraus, dass durch die Abkühlung eine strengflüssigere Legirung erstarrt, und die leichtflüssigere bei ihrer Zusammenziehung auspresst.

Das Darren der Kienstöcke ist eine Fortsetzung des Saigerns mit dem grossen Unterschiede jedoch, dass sie beim Zutritt der Luft geschieht. Sie bezweckt die Abscheidung des Bleis und des zurückgehaltenen Silbers vom Kupfer, indem sich Bleioxyd bildet, welches mit einer gewissen Menge Kupferoxydul verbunden ein leichtflüssiges Produkt, Dörner oder Darrost, bildet, während das Kupfer des gedarrten Kienstocks als Darrling im festen Zustande zurückbleibt.

Der Darrofen ist länglich viereckig, überwölbt, und enthält parallele zum Aufsetzen der Kienstöcke bestimmte Mauern, welche durch Zwischenräume, Darrgassen, getrennt sind, in denen sich der Darrost sammelt, und in welche zugleich das zur Feuerung dienende Holz gebracht wird. Durch Züge bewirkt man den nöthigen Luftwechsel für die Oxydation. Im Anfange, wobei das Feuer mässig gehalten wird, fliessen noch

*) Karsten a. a. O.

Werke aus; erst nach einigen Stunden beginnt die Bildung der Dörner, welche 10 — 15 Stunden fortsetzt. Wenn dann durch Abscheidung des grössten Theils des Bleis aus den äusseren Schichten der Kienstöcke jene nachlässt, so schliesst man für einige Zeit die Züge, worauf dann nach Oeffnung derselben bei stärkerem Feuer eine neue Abscheidung von Darrost sich zeigt.

Der Darrost ist ein Gemenge von sehr verschiedener Zusammensetzung je nach der Zeit seiner Bildung, indem er im Anfang des Darrens am reichsten an Bleioxyd ist, und dann auch die äussern Eigenschaften der Glätte zeigt, später aber mehr rothbraun gefärbt ist. Karsten fand in dem Darrost der Saigerhütte von Neustadt a. in der ersten Periode, b. bei gedämpften Zügen und c. nach wiederhergestelltem Luftzuge) 1. im Anfang, 2. in der Mitte und 3. gegen das Ende jeder Periode:

	a.			b.		c.		
	1.	2.	3.	1.	2.	1.	2.	3.
Bleioxyd	84,2	78,5	76,5	79,8	85,1	81,2	78,9	77,1
Kupferoxydul	4,1	7,0	7,9	5,4	4,1	4,3	6,3	7,6
Eisenoxydul	0,4	0,5	0,5	0,4	0,3	0,3	0,5	0,3
Thonerde	1,1	1,7	1,8	1,2	1,0	1,2	1,8	1,8
Kieselsäure	10,2	11,4	13,3	13,5	9,5	13,0	12,5	13,2

Bei der grossen Verwandschaft des Bleioxyds zur Kieselsäure und der leichten Schmelzbarkeit dieser Verbindung erklärt sich leicht die Aufnahme jener aus dem Material der Mauerung und der Sohle der Darrgassen. Der Darrost ist demnach ein Gemenge von Bleisilikat mit einer Verbindung von Bleioxyd und Kupferoxydul und mit überschüssigem Bleioxyd. Wahrscheinlich entsteht anfangs Kupferoxyd, welches durch das Blei zu Oxydul reducirt wird *).

Karsten erklärt die fortgesetzte Abscheidung des Bleis in der Form von Oxyd aus einer Legirung, die für sich in der Hitze kein Blei mehr abgiebt, wie sie die gesaigerten Kienstöcke darstellen, indem er annimmt, dass die feste Verbindung von Cu + 12 Pb an der Oberfläche durch den Sauerstoff zersetzt, und in Folge dessen, um das gestörte Gleich-

*) S. S. 204.

gewicht wiederherzustellen, eine Bewegung des Bleis vom Innern der Masse nach ihrer Oberfläche hin erfolge, wo die Oxydation nun von neuem wieder erfolgt. Der Vorgang beim Darren würde mithin ein Beispiel der Zersetzung einer nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzten Legirung abgeben, welche im starren Zustande derselben vor sich geht.

Das Silber der Kienstöcke folgt beim Darren grösstentheils dem Oxydgemisch; ein kleiner Theil bleibt in den Darrlingen zurück.

Die Darrlinge werden im glühenden Zustande in kaltes Wasser geworfen. Dadurch löst sich ein Theil ihrer oxydirten Oberfläche von selbst ab, während der Rest mittelst eines Spitzhammers abgeklopft wird. Diese Produkte von röthlich-grauer Farbe nennt man Pickschiefer. Sie bestehen aus Kupferoxyd, Kupferoxydul, Bleioxyd und etwas anhängendem metallischem Kupfer. Nach Karsten macht das Kupferoxyd gewöhnlich 60 — 70 p. C. aus, ja der von selbst abfallende Schiefer ist oft ganz reines Kupferoxyd.

Die Darrlinge sind aber durchaus kein reines Kupfer, sondern enthalten noch eine nicht unbedeutende Menge Blei. Karsten fand von letzterem in verschiedenen Proben 9,4 — 17,3 p. C.; 15 p. C., als Mittel, würden $\frac{1}{20}$ der Gesammtmenge des Bleis sein, die verloren gehen.

Das Gaarmachen der Darrlinge, welches die Entfernung des Bleis hauptsächlich zum Zweck hat, und in Heerden, besser noch in Spleissöfen vorgenomm wird, erreicht diesen Zweck doch nie vollständig, selbst wenn das Metall ziemlich stark übergaar gemacht wird, und es ist der Rückhalt an Blei, der zuweilen über 2 p. C. steigt, in dem Saigerkupfer kein geringer Nachtheil des ganzen Prozesses.

Analysen der Gaarschlacken s. S. 246.

Das Vorstehende ist eine gedrängte Uebersicht des Frischsaigerns. Damit sind aber die Arbeiten noch keinesweges geschlossen, sondern es bleibt noch die Zugutemachung der kupfer- und silberhaltigen Krätzen, Dörner, des Pickschiefers, der Schlacken etc. übrig, die hier nur kurz angedeutet werden soll.

Das Krätzschmelzen. Die Dörner, Krätzen etc. werden, nöthigenfalls mit etwas Kupfer, über einem Krummofen ver-

schmelzen. Das reducirte Metallgemisch bildet die Schmelzstücke, und ausserdem fallen sogenannte reiche Schlacken. Die Schmelzstücke oder Dörnerstücke werden gesaigert, und die 2 — 3 Lth. Silber im Ctr. enthaltenden Werke (Schmelzblei) beim Frischen anstatt Blei benutzt. Die Krätz- oder Schmelzkienstöcke geben durchs Darren Krätzdarrlinge und diese das Krätzgaarkupfer.

Das Schlackenschmelzen unterwirft die reichen Schlakken von der vorigen Arbeit, die vom Gaarmachen der Darrlinge und die sonstigen Abfälle mit Zusatz von Eisen einer Schmelzung, aus der ein Metallgemisch, Schlackenstücke, und Schlacken hervorgehen, welche letztere mehrfach in ähnlicher Weise umgeschmolzen (verändert) werden, um ihren Metallgehalt zu gewinnen, und ähnliche Produkte liefern. Das durch Saigerung erhaltene Schlackenblei kommt zum Frischen, die Kienstöcke aber geben schliesslich aus den Darrlingen ein sehr unreines Kupfer.

Lampadius, welcher die Produkte der Saigerhütte Grünthal in Sachsen untersucht hat *), fand in dem dort angewandtem Schwarzkupfer, welches auf den Freiberger Hütten bei der Bleiarbeit aus dem Kupferstein erhalten wird:

	a. Von der Muldener Hütte.	b. Von der Halsbrücker Hütte.
Sp. G.	= 8,525	= 8,420.
Blei	20,75	19,30
Nickel	3,40	3,20
Eisen	3,12	1,51
Zink	0,91	0,98
Wismuth	0,30	0,27
Silber	0,41	1,39
Arsenik	2,00	1,85
Antimon	1,58	1,01
Schwefel	0,25	0,30

Ihr Kupfergehalt liegt zwischen 64 und 70 p. C. 100 Th. dieses Schwarzkupfers werden mit 373 — 409 Th. Blei gefrischt. Als die flüssige Masse in einen aufrechtstehenden Cy-

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 11. S. 321.

linder ausgegossen und langsam abgekühlt wurde, ergab sich ihre sehr ungleiche Zusammensetzung, nämlich:

	Das obere Drittel.	Die Mitte.	Das untere Drittel.
Blei	17,10	66,00	92,12
Kupfer	75,04	30,11	5,01
Silber	0,043	0,144	0,204

Eine Wiederholung dieser Versuche würde vielleicht entscheiden, ob und welche bestimmte Verbindungen von Blei und Kupfer sich hier gebildet haben.

Der Nickel- Arsenik und Antimongehalt der Grünthaler Produkte bewirkt, dass beim Schlackenschmelzen sich eine grauweisse feinkörnige Speise bildet, deren spec. Gew. = 8,53 ist, und die nach Lampadius enthält: 31,65 Kupfer, 22,[illegible] Nickel, 2,15 Kobalt, 22,30 Eisen, 2,13 Zink, 10,70 Blei, 3,50 Antimon, 2,23 Arsenik, 2,20 Wismuth und 0,015 Silber. Durch Verschmelzen derselben wird ein lichtgrauweisses Speisekupfer mit einem Kupfergehalt von [illegible] p. C. erhalten, welches auf dem grossen Gaarheerde mit Schlackenkupfer verblasen wird. Die gleichzeitig diesem Speisekupfer fallenden Schlacken enthielten 34,7 p. C. Nickeloxyd.

Der Kupfergehalt der gesaigerten Grünthaler Kupfer fand sich:

a. im Grossgaarkupfer = [illegible] p. C. (Blei 0,91)

b. im Gekrätzkupfer = 85,0 p. C.

c. im guten Schlackenkupfer = 63,5 p. C.

Das aus a. dargestellte hammergaare Kupfer enthielt [illegible] p. C. Kupfer (0,63 Blei, 0,032 Silber), und das geschmiedete Kupferblech, das feinste Produkt, 99,18 Kupfer (0,52 Blei und 0,033 Silber).

Die Amalgamation.

Es ist ein seit alter Zeit übliches Verfahren, das Gold aus goldhaltigen Erzen durch Zusammenreiben derselben mit Quecksilber auszuziehen; es bildet sich ein flüssiges Goldamalgam, und das Quecksilber wirkt hier als einfaches Lösungsmittel des Goldes, welches nie anders als metallisch in den Erzen vorkommt. Etwas ganz anderes ist die Amalgamation der Silbererze, welche nicht blos gediegenes Silber, sondern vorzüglich Schwefelsilber enthalten, und wobei eigenthümliche chemische Prozesse eintreten. Diese Kunst ist viel neueren

Ursprungs und wurde im 16. Jahrhundert in Amerika erfunden, wo sie, durch lokale Verhältnisse begünstigt, noch bis heute fast ausschliesslich Anwendung findet. Erst im vorigen Jahrhundert wurde sie, aber in ihrer Grundlage und Ausführung wesentlich verändert, in Europa eingeführt, und bildet jetzt einen der interessantesten chemisch-metallurgischen Prozesse.

Die Hauptpunkte der Amalgamation sind:

1. Die Verwandlung des Silbers und der Silberverbindungen in Chlorsilber.
2. Die Zersetzung des Chlorsilbers; und
3. die Auflösung des abgeschiedenen metallischen Silbers in Quecksilber oder die eigentliche Amalgamation.

Bei Gelegenheit der im Früheren abgehandelten Charakteristik des Chlorsilbers und Schwefelsilbers (S. 284 und 287) sind schon im Allgemeinen die theoretischen Grundzüge der Amalgamation entwickelt worden, auf die deshalb jetzt wieder zurückgegangen werden muss.

Die Bildung des Chlorsilbers erfolgt bei der *europäischen Amalgamation auf trocknem Wege*, indem die silberhaltigen Produkte bei Gegenwart von Schwefeleisen oder Schwefelkupfer mit Kochsalz geröstet werden. Es bilden sich schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd; diese werden im Verlauf des Röstens wieder zerlegt; Schwefelsäure wird frei, wirkt auf das Chlornatrium, indem sich Chlor, schweflige Säure und schwefelsaures Natron bilden, und das Chlor verbindet sich mit dem Silber, sei dieses frei (gediegen), oder an Schwefel oder Metalle gebunden.

Bei der *amerikanischen Amalgamation* dagegen bildet sich das Chlorsilber auf nassem Wege, indem die silberhaltigen Erze im feuchten Zustande mit Kochsalz und *Magistral* gemengt werden. Dieses Magistral besteht in gerösteten Kiesen (Kupferkies, Schwefelkies), d. h. zum Theil wenigstens in schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxyd. Durch gegenseitige Zersetzung derselben mit dem Chlornatrium bilden sich Kupferchlorid und Eisenchlorid, und diese treten an das Silber einen Theil Chlor ab, indem sie sich in Chlorüre verwandeln.

Die Zersetzung des Chlorsilbers geschieht bei der europäischen Amalgamation durch *Eisen*, wobei Eisenchlorür

entsteht. Erst dann fügt man Quecksilber hinzu, um das Silber in Amalgam zu verwandeln. Bei der amerikanischen Amalgamation geschieht sie durch Quecksilber, wobei Quecksilberchlorür entsteht und das übrige Quecksilber das Amalgam bildet.

Aber es sind nicht blos Erze, welche amalgamirt werden, sondern diese Arbeit ist auch auf silberhaltige Kupferprodukte ausgedehnt worden. Man hat deshalb die Amalgamation des Kupfersteins, des Schwarzkupfers, der Speise und der Erze zu unterscheiden.

A. Amalgamation des Kupfersteins.

Die ausgedehnteste Anlage für diesen Prozess ist das Amalgamirwerk „Gottesbelohnung" im Mansfeldischen, welches seit zwanzig Jahren in lebhaftem Betrieb gestanden hat, und gleich der Seigerhütte, erst in neuester Zeit in Folge der später zu erwähnenden Silberextraktionsmethoden in Stillstand gesetzt ist. Obgleich daher eine Beschreibung nur noch gleichsam historisches Interesse haben kann, so ist dies doch hinreichend, um ihr neben den ähnlichen Hüttenprozessen einen Platz zu sichern.

Der Kupferstein wird gepocht, gesiebt, das Grobe zwischen Granitsteinen gemahlen, und hierauf in einem doppelten Flammofen unter fortgesetztem Umrühren geröstet. Auf dem oberen Heerde erfolgt das Vorrösten, worauf die Röstpost auf den unteren Heerd gebracht wird, wo in stärkerer Hitze das Abschwefeln erfolgt. Die Menge des Kupfersteinmehls beträgt jedesmal 3 Ctr., und für jede der beiden Operationen sind etwa $2\frac{1}{2}$ Stunde erforderlich. Hierbei bilden sich schwefelsaure Salze von Eisen, Kupfer und von Silber, die in stärkerer Hitze theilweise wieder zersetzt werden, so dass neben jenen Salzen die unedlen Metalle als Oxyde, das Silber metallisch in der gerösteten Masse enthalten sind.

Diese wird nun in grossen Kasten mit 8 p. C. Kochsalz und 12 p. C. gepochtem Kalkstein gemengt, und mit Kochsalzauflösung zu einem Brei angerührt. Man bemerkt hierbei eine Entwicklung von Kohlensäure. Das Chlornatrium bildet mit den schwefelsauren Salzen von Kupfer und Eisen Chloride, welche das Silber in Chlorsilber verwandeln, mit dem schwefelsauren Silberoxyd aber direkt Chlorsilber. Ihr Ueberschuss,

gleichwie die entstandenen Chlorüre werden durch den Kalk zerlegt, es bilden sich Kupfer- und Eisenoxyd und Chlorcalcium.

Nach 12—14 Stunden Ruhe ist der Brei ganz steif geworden, und wird dann auf Brettern in Trockenstuben getrocknet. Man zerquetscht hierauf die Masse zwischen hölzernen mit Eisenblech beschlagenen Walzen, und mahlt sie zwischen Steinen zu feinem Mehl.

Da ein Theil des Silbers noch nicht in Chlorsilber verwandelt, überhaupt eine gewisse Menge der Schwefelmetalle der Zersetzung entgangen ist, so erfolgt nun ein Gaarrösten in einfachen Röstöfen in Posten von 3 Ctrn., wozu gewöhnlich 2½ St. erforderlich sind. Die hierbei entstehenden schwefelsauren Metallsalze verlieren ihre Säure wieder mit Zunahme der Temperatur, und jene entwickelt aus dem Kochsalz Chlor (neben Chlorwasserstoffsäure, in Folge von Wasserdämpfen), welches die vollständige Umwandlung des Silbers in Chlorsilber bewirkt. Um während dieser Arbeit die Gaare zu beurtheilen, wird eine Probe mit wenig Wasser und Quecksilber angerührt, und mit einem Kupferstabe anhaltend bewegt. Belegt sich das Quecksilber mit einer bläulichen Haut, und zertheilt sich, so beweist dies die Gegenwart von Metallsalzen, weshalb man in diesem Fall etwas Kalkmehl dem Rost hinzusetzt. Wenn sich das blank bleibende Quecksilber dagegen sehr zertheilt, so deutet dies auf einen Ueberschuss an Kalk, der die Amalgamation verzögert und reichere Rückstände veranlasst, weshalb man in solchen Fällen etwas rohgerösteten Stein zuschlägt. Bei richtiger Beschaffenheit des Rostes vereinigt sich das Quecksilber leicht, nachdem es in einzelne Kugeln zertheilt worden.

Die Amalgamation der gaargerösteten Masse wird in Fässern ganz so ausgeführt, wie es weiterhin bei derjenigen der Erze auf der Halsbrücke im Zusammenhang angeführt werden wird. Die Beschickung der Fässer besteht aus 7—8 Ctr. Mehl, 4 Ctr. Quecksilber, 1½ Ctr. Wasser und 1¼ Ctr. Eisenplatten. Die Zeitdauer sind 24 Stunden.

Das Ausglühen des abgelassenen und ausgepressten Amalgams geschieht in eisernen Retorten, mit einem in ein Kühlgefäss mündenden Abzugsrohr für die Quecksilberdämpfe. Man legt 300 Pfund Amalgam ein und beendigt die Arbeit bei Holz- und Braunkohlenfeuerung in 11—12 Stunden. Das Silber wird

in Graphittiegeln unter einer Kohlendecke feingebrannt und ist 15½löthig.

Die Rückstände werden, nachdem noch etwas Amalgam (Waschbottigmetall) aus ihnen durch Waschen erhalten ist, auf ihren Kupfergehalt (42 Pfd. Schwarzkupfer im Ctr.) zu Gute gemacht, indem man sie auf Bühnen bringt und mit etwa 10 p.C. Lehm oder Thon anknetet und zu flachen Kuchen formt, welche getrocknet und mit Quarz, Flussspath und Schieferschlacken über einem Brillenofen auf Schwarzkupfer verschmolzen werden. Dieses Schwarzkupfer enthält noch 1—1½ Loth Silber im Centner, und giebt ein vortreffliches Gaarkupfer. Der gleichzeitig fallende Dünnstein enthält 70 Pfd. Kupfer, und die Schlacke ¼—½ Pfd. Kupfer im Centner. Jener wird in fünf Feuern geröstet und mit den erwähnten Zuschlägen nebst Gaarschlacken von neuem auf Schwarzkupfer verschmolzen.

Die Amalgamirlauge, welche 9—12 p.C. Kochsalz enthält, bewahrt man in Sümpfen auf, und verbraucht sie bei der Arbeit selbst.

Was die Metallverluste betrifft, so rechnet man, dass auf jeden Centner Gaarkupfer über 2 Loth Silber verloren gehen (etwa 11—12 p.C. vom gesammten Silberquantum), wovon etwa 1½ Loth im Kupfer zurückbleiben. Vom Quecksilber sollen 2—3 Loth auf jeden Centner Schwarzkupfer als Verlust, in Rechnung kommen.

B. Amalgamation des Schwarzkupfers.

Dieser Prozess wird insbesondere in Ungarn, Siebenbürgen und im Banat ausgeführt.

I. Zu Schmöllnitz in Ungarn verarbeitet man ein Schwarzkupfer von der Altwasserhütte, welches 11—15 Lth. Silber und 85—89 Pfd. Kupfer im Ctr. enthält. Es wird in einem Flammofen erhitzt, und im glühenden Zustande gepocht, wodurch man es in pulvriger Form erhält. Das Pulver wird gesiebt und gemahlen, alsdann, mit 7—9 p.C. Kochsalz gemengt, in Posten von 4 Ctrn. in einem Flammofen 6—6½ Stunden geröstet, wodurch es eine schwarze Farbe annimmt.

Bei diesem Rösten wird das Chlorsilber grösstentheils durch die direkte Einwirkung des Chlornatriums auf das Kupfer gebildet, da die Menge des Schwefels (½—1 p.C.) viel zu ge-

ring ist, um durch Verwandlung in Schwefelsäure eine Entwicklung von Chlor zu bewirken. Auch hat Winckler gezeigt, dass das reinste Gaarkupfer, mit Silber zusammengeschmolzen, und dann mit Kochsalz geröstet, Chlorsilber giebt. Dass die feine Zertheilung des Silbers diese Bildung von Chlorsilber begünstige, wurde bereits S. 284 erwähnt. Winckler fand zugleich, dass eine gewisse Menge Kupferchlorid sich bildet, welches leicht, entweder beim Rösten oder in den Fässern nach dem Zusatz von Wasser, einen Theil Chlor an das Silber übertragen kann. Wenn auch nur 1 p. C. des Kupfers diese Veränderung erleidet, so ist dies doch schon hinreichend, den ganzen Silbergehalt in Chlorsilber zu verwandeln.

Die geröstete Masse wird fein gemahlen, und auf die Fässer gebracht, welche 12 — 15 Ctr. derselben, 12 — 15 Kannen siedendheisses Wasser und 1 Ctr. Kupfer in Form von Kugeln aufnehmen, wobei der Abgang der letzteren täglich durch 4 Pfd. neuer Kugeln ersetzt wird. Nach einstündigem Umgang ist der Inhalt breiartig; man fügt dann 4 Ctr. Quecksilber hinzu, und lässt die Fässer 16 Stunden umgehen (18 — 20 Mal in 1 Minute). Hierauf füllt man sie mit Wasser, lässt sie 2 Stunden in langsamer Bewegung, entfernt den grössten Theil des Amalgams, wiederholt dies, und schafft erst beim dritten Male auch die Rückstände aus den Fässern.

Das ausgepresste Amalgam, welches 14 p. C. Silber enthält, wird auf Tellern unter Glocken, wie früher in Freiberg, ausgeglüht; nach dem Umschmelzen in Graphittiegeln erhält man Silber von 15 Lth. 14 Grän Feingehalt. Aber dies ist nur der Fall, wenn man Kupferkugeln bei der Amalgamation benutzt, da eiserne ein sehr kupferhaltiges Silber geben.

Die Rückstände (von 100 Ctr. Schwarzkupfer etwa 150 Ctr.), welche 68 Pfd. Kupfer, aber nur noch $\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{16}$ Lth. Silber enthalten, werden nach dem Verwaschen auf ähnliche Weise, wie es im vorigen Abschnitte angeführt wurde, auf Kupfer verschmolzen.

Diese Art der Entsilberung scheint unter den Amalgamationsmethoden die besten Resultate zu geben, denn der gesammte Silberverlust soll in Schmöllnitz nur $4\frac{3}{4}$ p. C. betragen, auch der Kupferverlust 2 p. C. kaum übersteigen. Dagegen

verliert man mehr Quecksilber, 4 Lth. auf jeden Ctr. Schwarzkupfer.

Zu Cziklowa im Banat verschmilzt man kiesige Erze von einem mittleren Gehalt = 2,5 p. C. Kupfer in Hohöfen, und gewinnt 30 p. C. Rohstein mit 7—9 p. C. Kupfer, der in Haufen von 300 Ctr. 3—4 mal geröstet, sodann in Halbhohöfen mit 12 p. C. Quarz geschmolzen, einen Concentrationsstein mit 22—32 p. C. Kupfer liefert. Dieser wird in 12 Feuern geröstet, (beim 5ten mit Zusatz von Kohle), und giebt dann, mit Quarz oder Schlacken beschickt, Schwarzkupfer mit 8 Lth. Silber im Ctr., und Dünnstein mit 40 p. C. Kupfer. Jenes wird heiss gepocht und gemahlen, mit 10 p. C. Kochsalz und 3—4 p. C. Kies in Posten von 4 Ctrn. in Flammöfen geröstet, hierauf in Fässern, welche 12 Ctr. Mehl und 150 Pfd. Schwarzkupfer in Kugeln enthalten, durch Zusatz von 4 Ctr. Quecksilber amalgamirt. Das gepresste Amalgam hat 13,8 p. C. Silber, wird auf Tellern ausgeglüht, und liefert nach dem Umschmelzen $15\frac{1}{2}$—$15\frac{3}{4}$ löthiges Silber. 100 Ctr. der verwaschenen Rückstände beschickt man mit etwas Schwarzkupferschlacke und erhält 74 Ctr. Schwarzkupfer, welches in Spleissöfen gaar gemacht wird, aber durch einen Gehalt an Arsenik ziemlich schlecht sein soll.

Die jährliche Produktion zu Cziklowa an Silber beträgt 500—1200 Mark, an Kupfer 2000 Ctr.*).

In Offenbanya in Siebenbürgen verarbeitet man Schwarzkupfer, welches 10 Pfund Blei im Ctr. enthält. Man röstet dasselbe mit 18 p. C. Kochsalz, 1 p. C. Eisenvitriol und 3 p. C. Salpeter 6 Stunden lang. Der Salpeter begünstigt die Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd, welches bei der Amalgamation nicht zersetzt wird. Nach dem Mahlen wird das Rösten nochmals wiederholt, worauf die Amalgamation bei Zusatz von Kupfer in Kugeln und Platten folgt. Das Silber ist goldhaltig.

C. Amalgamation der Speise.

Bei mehreren Gelegenheiten ist der Bildung der Speise erwähnt worden, einer Verbindung von Arsenik und Antimon mit Nickel, Kobalt, Eisen und anderen elektropositiven Metallen, welche besonders bei Bleischmelzprozessen, vorzüglich

*) Chancourtois, Ann. des Mines, IV. Sér. X. 577.

aber bei der Darstellung der Smalte aus nickelhaltigen Kobalterzen sich erzeugt. Dieses Zwischenprodukt ist oft silberhaltig, und wird dann an manchen Orten der Amalgamation unterworfen.

Die Speise von den sächsischen Blaufarbenwerken bei Schneeberg, welche ausser den genannten Bestandtheilen auch Wismuth und Schwefel enthält, zeigt einen Silbergehalt von 1 — 10 Lth. Silber im Ctr. und mehr. Sie wird deshalb auf einem besonderen Amalgamirwerk zu Gute gemacht.

Sie wird gepocht und in einem Ofen, dessen Feuerraum unter dem Heerde sich fortsetzt, und wo die Flamme dann erst durch einen Fuchs zu jenem gelangt, vorgeröstet. Hierbei entwickeln sich viel Dämpfe von arseniger Säure (23 p. C. vom Gewicht der Speise), welche in Condensatoren verdichtet werden. Allein ein grosser Theil Arsenik bleibt in Form arseniksaurer Metallsalze in der Masse. Die Oxydation der Metalle ist der Hauptzweck dieses Röstens, und muss so vollständig wie möglich erreicht werden. Durch Sieben und Mahlen trennt man die zu kleinen Körnern geschmolzenen, unveränderten Partikeen von dem Uebrigen; hierauf wird das Mehl mit 8 p. C. Kochsalz und 2 p. C. Eisenvitriol gaar geröstet, und zwar 4½ Ctr. der Beschickung innerhalb 6 Stunden, wobei die Hitze stärker sein muss, als in gleichem Falle bei Erzen.

Es ist klar, dass die Schwefelsäure des Vitriols zerlegend auf das Kochsalz wirkt, und das freiwerdende Chlor das Silber in Chlorsilber verwandelt. Es entwickelt sich ausserdem arsenige Säure, wahrscheinlich auch Chlorarsenik.

Die immer etwas erweichende Masse wird dann gesiebt und gemahlen, und hierauf in Fässern amalgamirt, indem man auf 10 Ctr. Mühlmehl für jedes Fass 5 Ctr. Quecksilber zusetzt. Das Amalgam wird mit vielem Wasser ausgewaschen, um anhängendes Wismuthoxyd zu entfernen, alsdann ausgeglüht, und das Silber dem Raffinatschmelzen unterworfen. Die Rückstände sind reich an Nickel, und werden zur Darstellung dieses Metalls benutzt; sie enthalten etwa ½ Lth. Silber im Ctr.

Der gesammte Silberverlust soll über 15 p. C. betragen; der Quecksilberverlust wird für jeden Ctr. auf 1¼ — 1½ Lth. angegeben.

D. Amalgamation der Erze.

a. Europäische Amalgamation*)

Diese jetzt so vervollkommnete Methode ist aus einer Modifikation der amerikanischen hervorgegangen, welche Alonso Barba im 17. Jahrhundert angegeben hatte, und die eine Verminderung des grossen Verlustes an Quecksilber bezweckte, aber weniger Silber ausbrachte.

Die ersten Versuche in Europa wurden von v. Born in den östreichischen Staaten angestellt, und zu Schemnitz, Neusohl und an andern Punkten Amalgamirwerke eingerichtet. v. Born erfand das Rösten der Erze mit Kochsalz; das geröstete Erz wurde in erhitzten kupfernen Kesseln mit Wasser, Quecksilber und Kochsalz gemengt und 24 Stunden hindurch umgerührt, worauf das Amalgam abgeschieden und destillirt wurde.

Das Gelingen dieser Versuche veranlasste den Bergrath Gellert in Freiberg, die Methode zu prüfen, und er verbesserte sie, indem er die Erwärmung der Kessel unnöthig fand, überhaupt dieselben verwarf, und feststehende hölzerne Cylinder anwandte, in denen sich durchlöcherte eiserne, kupferne oder mit Kupfer beschlagene Scheiben auf und ab bewegten. Er machte zugleich die Erfahrung, dass Kupfer zwar ein reineres und reicheres Amalgam, Eisen aber ärmere Rückstände giebt.

Diese Verbesserungen wurden auch bald in Ungarn eingeführt; die Kesselamalgamation fiel fort, und man wählte horizontalliegende Fässer, die sich um ihre Axe drehen, wie sie noch jetzt üblich sind.

Unter Charpentier's Leitung wurde nun das grosse Amalgamirwerk zu Halsbrücke bei Freiberg erbaut und, nachdem es kaum fertig, ein Raub der Flammen geworden, sogleich wieder hergestellt, so dass es seit 1795 im Betrieb steht, und die Musteranstalt für alle ähnlichen Werke geworden ist.

Für die Amalgamation der Erze ist es durchaus nicht gleich-

*) Sehr ausführlich behandelt in: Winkler, die europäische Amalgamation der Silbererze. 2. Auflage. Freiberg 1848.

gültig, welche Metalle dieselben ausser dem Silber enthalten. Hier kommen Gold, Kupfer, Blei, Zink, Eisen, Kobalt, Nickel, Wismuth, Antimon und Arsenik vorzüglich in Betracht.

Bekanntlich amalgamirt sich das Gold ausserordentlich leicht und wird an vielen Orten durch Quecksilber aus goldhaltigen Erzen extrahirt. Wenn aber Silbererze goldhaltig sind, so dürfen sie nicht amalgamirt werden, weil die Erfahrung gelehrt hat, dass der grösste Theil des Goldes in den Rückständen bleibt und verloren geht. Bei vergleichenden Versuchen enthielt das durch Schmelzung gewonnene Silber in der Mark 0,4 Grän Gold, das durch die Amalgamation erhaltene aber nur 0,1625 Grän.

Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass bei der Amalgamation das Silber in Chlorsilber verwandelt wird, welches sich grossentheils in der Lauge mit Hülfe des Chlornatriums auflöst, so dass die Reduktion desselben aus einer Flüssigkeit, und daher sehr schnell und vollständig geschieht, und das äusserst fein zertheilte Silber vom Quecksilber eben so leicht aufgelöst wird. Das Gold aber bleibt fortwährend metallisch, und kommt, schon wegen seines viel grösseren specifischen Gewichts, in den Fässern nicht hinreichend mit dem Quecksilber in Berührung.

Kupfer geht bei der Amalgamation theils in das Amalgam über, theils bleibt es in den Rückständen. Wenn daher diese letzteren nicht so reich sind, dass sie für sich zu Gute gemacht werden, so geht das Kupfer verloren. Dies ist der Grund, weshalb man kupferhaltige Erze von der Amalgamation ausschliesst. Kupferfreies Amalgam erhält man nur, wenn Kupfer selbst zur Zersetzung des Chlorsilbers benützt wird.

Blei amalgamirt sich im metallischen Zustande ungemein leicht und bildet ein sich gern anhängendes (schlieriges) Amalgam. Aber dennoch scheint von dem Bleigehalt der Erze nur ein sehr kleiner Theil in das Amalgam zu gelangen, wahrscheinlich weil sich nur äusserst wenig reducirt, sondern in Chlorblei und schwefelsaures Bleioxyd verwandelt wird, die nicht weiter zersetzt werden. Nur ein grosses Uebermaass von metallischem Eisen in den Fässern scheint dies zu bewirken.

Zink amalgamirt sich nicht, da es grossentheils verflüchtigt wird, andererseits als Oxyd oder Chlorid zurückbleibt.

Auch Eisen, welches in den Erzen immer in grosser Menge vorhanden ist, und als Metall zur Zerlegung des Chlorsilbers dient, ist kein wesentlicher Bestandtheil des Amalgams.

Kobalt und Nickel kommen nur als Spuren im Silber vor.

Wismuth bewirkt, dass das Amalgam sich sehr zerschlägt.

Antimon, besonders aber Arsenik, sind Ursache, dass der Flugstaub der Röstöfen silberhaltig ist, auch hat das letztere eine ähnliche Wirkung wie das Wismuth.

Die Beschaffenheit der nicht-metallischen Begleiter der Silbererze hat zum Theil nur einen mechanischen Einfluss, in sofern z. B. Thon die Anquickmasse zähe, Schwerspath sie dicht macht, Kalk aber das Silberausbringen vermindert, dagegen durch seine zersetzende Wirkung auf die Chloride zugleich den Abgang an Eisen und Quecksilber verringert. Eine richtige Gattirung kalkhaltiger Erze mit quarzigen giebt die besten Resultate in jeder Hinsicht.

Zur Amalgamation eignen sich nach dem Angeführten nur diejenigen Silbererze, welche weder Kupfer noch Blei in einiger Menge enthalten. Da zwar reiche wie arme Erze sich mit gleichem Vortheil auf diese Weise entsilbern lassen, aber die Arbeit und die Menge der Zuschläge, insbesondere des Kochsalzes, mit dem Silbergehalt sich ändern, so pflegt man durch eine Gattirung im Grossen ein gleichförmiges Verfahren herbeizuführen. In Freiberg, wo Erze von 2—50 Loth Silber im Centner, selbst noch reichere vorkommen, enthält die Beschickung im Durchschnitt 6—7 Loth.

Die Erze müssen ferner Schwefelmetalle und zwar in hinreichender Menge enthalten, da die beim Rösten entstehende Schwefelsäure aus dem Kochsalz das zur Chlorsilberbildung nöthige Chlor liefert. Durch eine vorläufige Probe (Rohsteinprobe), d. h. durch Schmelzen mit Glas, Borax und Kolophonium in einer Probirtute unter einer Decke von Kochsalz, mittelt man diesen Gehalt an Schwefelmetallen aus, wobei sich gezeigt hat, dass etwa 30 p. C. Rohstein die erforderliche Quantität von jenen anzeigen. Am besten ist unter ihnen Schwefelkies, weniger Kupferkies, und Blende wie Arsenikkies sind selbst nachtheilig. Fehlt es in den Erzen an Kies, so schlägt man Schwefelkies, Magnetkies, Vitriol oder Rohstein zu.

Das Kochsalz ist ein sehr wichtiges Material für die

Amalgamation, und um so besser, je reiner es ist. Von reinem Salze bedarf man 10—12 p. C. des Erzquantums.

Das Eisen, welches zur Zerlegung des Chlorsilbers dient, braucht man nicht, wie dies anfangs geschah, in Form von Feile anzuwenden; seine Wirkung ist bei grösseren Stücken eben so schnell und vollständig. In Freiberg schneidet man aus Stabeisen Würfel von 1 Kubikzoll, welche, um die Beschädigung der Fässer zu verhüten, an den Kanten und Ecken abgerundet sind. 100—110 Pfd. Eisen sind für jedes Fass erforderlich, müssen aber natürlich immer wieder ersetzt werden. Der Verbrauch (in Freiberg jährlich 80—90 Ctr.), welcher für 100 Theile Silber 60 Th. beträgt, mithin mehr, als zur Zerlegung des Chlorsilbers, kommt zum Theil auf Rechnung anderer Metalle, welche dadurch gefällt und in das Amalgam gebracht werden, theils ist er eine Folge der auflösenden Wirkung des Säure- und Salzgehalts der Laugen.

Kupfer giebt ein viel reineres Amalgam, wirkt aber langsamer, ist theurer, und entsilbert, selbst in grösserer Menge angewandt, nicht so vollständig wie Eisen.

Das Rösten. Nachdem das Erz mit (10—11 p. C.) Kochsalz gemengt worden, wird die Beschickung in ungarischen Flammöfen bei Steinkohlenfeuer geröstet. Jede Röstpost ist = $4\frac{1}{2}$ Ctr., und wird von 5 zu 5 Stunden gewechselt. Im Anfang muss die immer etwas feuchte Masse fortdauernd gerührt werden, um die Bildung von Klümpern zu verhindern. Nachdem sie trocken geworden, wird sie nach der Länge des Heerdes zusammengeschoben, worauf der Arbeiter die zusammengeballten Parthieen mittelst eines an einem langen Stiel befestigten Hammers auf der Heerdsohle zerklopft. Nachdem das Ganze nun wieder gleichmässig ausgebreitet ist, beginnt das eigentliche Rösten (Anfeuern) bei stärkerem Feuer, und fortgesetztem Umrühren, bis die Masse glüht, was nach 2 Stunden einzutreten pflegt. Da der verbrennende Schwefel viel Wärme entwickelt, so legt man in dieser Periode, welche das Abschwefeln heisst, kein neues Brennmaterial auf den Rost. Es entweicht viel schweflige Säure, auch arsenige Säure, die Masse wird feinpulverig, locker, was etwa 2 Stunden anhält, worauf die Gasentwicklung und das Glühen fast aufhört.

Es folgt nun das Gutrösten bei vermehrter Hitze; die

Beschickung schwillt auf, es zeigen sich Dämpfe von Chlor, Eisenchlorid, Chlorwasserstoffsäure u. s. w., welche auch nach ¾ Stunden, wenn die Röstpost aus dem Ofen gezogen wird, noch nicht verschwunden sind. Würde man das Rösten länger fortsetzen, so würde weniger Silber ausgebracht werden, entweder weil ein Theil Chlorsilber wieder zersetzt oder geschmolzen, und dann in den Fässern viel schwerer reducirt wird.

Die Vorgänge bei dieser Arbeit sind im Früheren schon mehrfach erörtert, so dass es einer Wiederholung nicht bedarf *). Dass die geröstete Masse ausser dem schwefelsauren Natron auch noch schwefelsaure Metallsalze, selbst Chloride, unzersetztes Kochsalz und unveränderte Schwefelmetalle enthält, ist leicht einzusehen.

Durch das Rösten hat die Beschickung etwa 10 p.C. am Gewicht verloren, auch an Silber einige p.C. Ein Theil wird in dem Flugstaub der Condensatoren und Flugstaubkammern wiedergewonnen, mit denen jeder Röstofen versehen ist.

Dieser Flugstaub, welcher durch Rösten mit Kochsalz zu Gute gemacht wird, besteht aus Kohle, unveränderter Erzbeschickung, und neben verschiedenen Salzen, 3—4 Loth Silber im Centner. Nach Plattner, der ihn untersucht hat, befindet sich dieses Metall als antimonsaures Silberoxyd darin. Derselbe fand zugleich, dass wenn man ein Gemenge von Rothgültigerz und Schwefelantimon unter einer Muffel röstet, sich fast Alles in antimonsaures Silberoxyd verwandelt. Glüht man 1 Theil Silber mit 4 Theilen antimonsaurem Antimonoxyd in gleicher Art, so erhält man eine röthlichgelbe Masse, welche gleichfalls antimonsaures Silberoxyd enthält, und die von Salpetersäure so unvollständig zersetzt wird, dass in dem unauflöslichen Rückstande noch 17 p.C. Silberoxyd bleiben. Das Antimon ist also die Ursache, dass sich ein Theil Silber oxydirt, und da antimonsaures Silberoxyd nicht durch Chlor, nur durch Chlorwasserstoffgas zersetzt werden kann, so ist dies eine Quelle des Silberverlustes.

Das Durchwerfen, Sieben und Mahlen. Diese mechanischen Arbeiten sind für das Gelingen der Amalgamation

*) Die Bildung des Chlorsilbers ist zuerst von Lampadius nachgewiesen worden.

sehr wichtig, da immer ein Theil der gerösteten Masse zusammengebacken und in Folge dessen nicht zersetzt ist. Diese gröberen Theile werden deshalb gemahlen und von neuem mit 2 p.C. Kochsalz geröstet.

Das Anquicken. So heisst diejenige Arbeit, bei welcher die Masse in Fässern mit Eisen behandelt und das Silber sodann durch Quecksilber amalgamirt wird. Die Fässer sind von Holz (eiserne haben sich nicht bewährt), im Innern 32 Zoll lang, am Boden 32, im Bauche 35 Zoll weit, mit vier eisernen Reifen gebunden und mit hölzernen Böden versehen, an welchen gusseiserne Scheiben liegen, die zugleich die Zapfen für die Lager enthalten. Mittelst eiserner Längsschienen und Schrauben sind diese Scheiben an den Fässern befestigt, und eine von ihnen ist gezahnt, damit sie dem Fasse die von der mit Stirnrädern versehenen Welle erhaltene Bewegung mittheile. Auch ist dafür gesorgt, dass jedes einzelne Fass angehalten werden kann, ohne die Bewegung der übrigen zu hemmen.

Zum Füllen und Entleeren der Fässer dient eine Spundöffnung im Bauche, in deren Spund für das Ablassen des Amalgams eine kleinere Oeffnung vorhanden ist.

Man bringt zunächst etwa 3 Ctr. Wasser ein, sodann 10 Ctr. Mühlmehl, welches mittelst einer Lutte und einem Zwillichsack aus der Höhe hineinfällt. Eisen (70—110 Pfd.) ist noch von der vorhergehenden Arbeit in dem Fasse enthalten. Durch langsames Umdrehen (14—16 mal in der Minute) während zwei Stunden wird ein zäher Brei von der richtigen Consistenz gewonnen. Hierauf lässt man durch ein Gerinne 5 Ctr. Quecksilber ein, und das Umdrehen mit einer Geschwindigkeit von 20—22 Umgängen in der Minute, etwa 20 Stunden fortdauern. Hierbei steigt die Temperatur des Quickbreies um 4—8 Grad, und zwar um so mehr, je weniger Kalk in der Masse, je mehr Eisensalz darin und je wärmer die Luft ist. Nachdem 4 Stunden nach dem Quecksilberzusatz die Consistenz des Fässerinhalts nochmals untersucht, nöthigenfalls etwas Wasser nachgefüllt worden, und dieses Nachsehen 4 Stunden später wiederholt worden ist, werden die Fässer in Stillstand versetzt, mit Wasser ganz gefüllt, um dem Amalgam Gelegenheit zu geben sich zu vereinigen und dann noch 2 Stunden langsam

(8—9 Umgänge in 1 Minute) bewegt. Hierauf lässt man das Amalgam aus der kleineren Spundöffnung in einen ledernen Schlauch und durch diesen in einen grösseren Behälter fliessen, dann aber die Rückstände durch Oeffnen des grösseren Spundes in besondere Reservoirs (Waschbottige). Das Amalgam wird in Zwillichbeuteln mit den Händen ausgepresst. Das durchfliessende Quecksilber enthält 1—2 Loth Silber im Ctr., die bei seinem fortgesetzten Gebrauch nicht verloren gehen. Das ausgepresste Amalgam enthält nun 84—85 p.C. Quecksilber, 10—12 Silber, 4—6 Kupfer, Blei, Antimon u. s. w. Kersten fand in einem festen Amalgam: 84,2 Quecksilber, 11,0 Silber, 3,5 Kupfer, 0,7 Antimon, 0,2 Zink, 0,1 Blei.

Das Ausglühen des Amalgams geschah lange Zeit auf Tellern unter einer Glocke, daher das Silber den Namen Tellersilber, Tellermetall führt. Es waren gusseiserne runde Teller mit Rändern, in der Mitte mit konischen Zapfen versehen, mittelst denen sie, auf durchlöcherte eiserne Platten gestützt, frei übereinander gestellt wurden. Ein eiserner Stab, unten in einen Dreifuss endigend, trug das Ganze, welches in einem eisernen Kasten, und dieser in einem hölzernen stand, in welchem fliessendes Wasser sich befand, das beide Kasten theilweise füllte. Auf die Teller legte man das Amalgam, stürzte eine gusseiserne Glocke darüber, welche auf dem Dreifuss ruhte, und mithin unter den Wasserspiegel reichte, so dass der innere Raum abgesperrt war. Mit Torf, zuletzt mit Holzkohlen, welche die Glocke umgaben, bewirkte man das Ausglühen, wobei die Quecksilberdämpfe sich im Wasser niederschlugen.

Die Glocken sind dem Zerspringen leicht unterworfen, auch lässt sich das Quecksilber nicht vollständig aus dem Silber entfernen, wenigstens nicht ohne Anwendung einer sehr starken Hitze, abgesehen von dem verhältnissmässig grossen Verbrauch an Brennmaterial, den diese Methode bedingt. Deshalb hat man auf Halsbrücke in neuerer Zeit ein Ausglühen des Amalgams in eisernen Retorten eingeführt, die zuerst von Lampadius vorgeschlagen, von Müller verbessert wurden, und auch im Mansfeldischen zur Zeit der Amalgamation üblich waren. Es sind elliptische Cylinder, von etwa 1½ Ellen Länge, 16 Zoll Breite und 12 Zoll Höhe, welche in einem

Ofen, auf Unterlagen ruhend, von der Flamme umspielt werden. Vorn wird das Amalgam in 4 gusseisernen Pfannen, deren jede 1 Ctr. fasst, eingelegt, worauf man die Oeffnung durch einen Deckel verschliesst, der lutirt und festgeschraubt wird. Hinten setzt sich der Cylinder in ein engeres schräg nach unten laufendes Rohr fort, welches durch ein Kühlfass geführt ist, damit sich die Quecksilberdämpfe verdichten, und das Metall in einer Vorlage gesammelt werden kann. Man heizt (mit Steinkohlen) so stark, dass das Silber in den Schalen schmilzt.

Das Tellersilber, oder überhaupt das Ausglühmetall, hat gewöhnlich ein poröses, knolliges oder knospiges Ansehen, ist an der Oberfläche am silberreichsten, enthält aber immer noch fremde Metalle. Ist es reich genug an Silber, überhaupt sehr rein, so wird es nur fein gebrannt. Das ärmere und unreinere hingegen wird häufig auf dem Treibheerde mit Blei abgetrieben. Auch hat man versucht, es nach vorgängigem Glühen an der Luft, in bleiernen Pfannen mit verdünnter Schwefelsäure zu digeriren, welche die unedlen Metalle auflöst, das Silber aber nicht angreift, welches nach dem Abwaschen nochmals und auch wohl zum drittenmale geglüht und mit der Säure behandelt wird, worauf man es einschmilzt. Allein die Reinigung ist nie vollkommen, es bleibt leicht etwas Vitriollauge beim Silber, und die Kosten sind ziemlich bedeutend. Deshalb pflegt man jetzt alles Amalgamirsilber zu raffiniren (s. weiter unten.)*)

Die Amalgamirrückstände, wie sie aus den Fässern kommen, enthalten noch feinzertheiltes Amalgam, und werden daher sammt der Flüssigkeit in Waschbottige gebracht, in denen sie durch senkrechtstehende Flügelwellen verwaschen werden. Man bringt die leichtere Masse in Sümpfe, und behandelt den schweren Schlamm in einem Fasse mit Quecksilber. Das angesammelte silberhaltige Quecksilber verbraucht man beim Anquicken, die beim Verwaschen des Uebrigen zuletzt bleibende schwerere Masse aber trocknet und glüht man,

---

*) Kersten fand, dass durch Ausglühen eines bleireichen Amalgams, welches sich an den eisernen Trögen festsetzt, eine Legirung von 21,38 Silber, 52,46 Blei, 15,20 Kupfer, 9,85 Eisen erhalten wird.

und giebt sie als Gekrätz an die Schmelzhütten ab, da sie noch etwa 7 Lth. Silber im Centner enthält. Das Amalgam der Rückstände (Waschbottigmetall) ist viel unreiner als das gewöhnliche. Es wird daher für sich ausgeglüht, und liefert sogenanntes Waschbottigrohmetall. (Eine Probe desselben, von Kersten untersucht, gab: 86,50 Kupfer, 11,66 Silber, 1,2 Eisen, 0,3 Antimon). Es wird jetzt mit dem übrigen Silber zusammen raffinirt.

Die verwaschenen Rückstände werden mit der Lauge in Sümpfe abgelassen, damit sie sich zu Boden setzen. Sie enthalten noch ¼—½ Lth. Silber im Ctr.*). Die Lauge, welche Chlornatrium, schwefelsaures Natron und andere Salze enthält, wird, nachdem sie sich in einem besonderen Bassin geklärt hat, in einer eigenen Siedeanstalt in bleiernen Pfannen concentrirt, und in Fässern krystallisirt. Es schiesst schwefelsaures Natron (Glaubersalz, Quicksalz) in Krystallen an, welches man durch Ausfrieren im Winter noch vollständiger gewinnt. Die Mutterlauge sammt dem Pfannenstein, mit gebranntem Kalk vermischt, wird zur Trockniss abgedampft, und die Masse als Düngesalz an die Landwirthe verkauft.

Silber- und Quecksilberverlust bei der Amalgamation. Aus leicht erklärlichen Gründen ist die Grösse beider beständigen Schwankungen unterworfen. Der Silberverlust entsteht hauptsächlich durch die nicht ganz vollständige Entsilberung der Rückstände und wird auf 3—4½ p.C. des in die Arbeit gelangenden Silberquantums geschätzt. Ausserdem geht durch Verflüchtigung beim Rösten, durch Verstäuben beim Sieben und Mahlen und auch beim Umschmelzen etwas Silber verloren, dessen Menge jedoch, da Flugstaub etc. wieder verarbeitet werden, nur 2—4 p.C. ausmacht, so dass der Gesammtverlust an Silber zwischen 5 und 9 p.C. beträgt, und geringer ist, als bei Schmelzprozessen.

Von dem Quecksilber wird ein kleiner Theil in Chlorür verwandelt, und in dieser Form nicht durch Eisen reducirt. Bei weitem mehr zertheilt sich mechanisch zu den kleinsten

---

*) Analysen derselben von Kersten s. im Journ. f. prakt. Chem. Bd. 19. S. 118. Ueber ihren Gold- und Silbergehalt: Plattner in der Berg- und hüttenm. Ztg. 1848. S. 628. u. ff.

Kügelchen oder Staub (zerschlägt sich), welche sich schwierig vereinigen lassen, und mit der Lauge und in den Rückständen fortgeschwemmt werden. Blei, Arsenik und andere unedle der direkten Amalgamation fähige Metalle tragen dazu in hohem Grade bei, so wie auch das Zerspringen der Glocken und Retorten eine Quelle von Verlusten ist. In Freiberg betragen sie erfahrungsmässig (nach 5 jährigem Durchschnitt) für jeden Ctr. Erz 1,41 Loth, oder für jede Mark Feinsilber 3,57 Loth, und 87 p. C. des verloren gehenden Quecksilbers werden durch die Rückstände und die Lauge veranlasst.

Zu den Vortheilen der Amalgamation im Gegensatz zu der Schmelzarbeit gehört ihre Einfachheit, Uebersichtlichkeit, das schnellere Ausbringen des Metalls, Ersparniss an Brennstoff und die Abwesenheit der für die Arbeiter schädlichen Bleidämpfe, wogegen sie, wie schon angeführt wurde, bei blei- und kupferhaltigen Erzen nicht passend ist.

b. Amerikanische Amalgamation.

Wie schon bemerkt, ist die in Mexico und Südamerika übliche Methode die ursprüngliche, und hat erst in viel späterer Zeit zu der europäischen Anlass gegeben, welche selbstständig fortschritt und bald so vervollkommnet wurde, dass sie das amerikanische Verfahren, welches sich im Laufe der Zeit wenig verändert hat, bald weit hinter sich liess.

Die Amalgamation der Silbererze wurde von Bartolomeo de Medina in Mexico im Jahre 1557 erfunden, und von Hernandez de Velasco 1561 in Peru eingeführt. Sie breitete sich bald so aus, dass 1562 schon 35 Amalgamirwerke in Mexico im Betrieb standen. Durch die politischen Verhältnisse der spanisch-amerikanischen Kolonien lange dem Auslande unbekannt, wurde sie erst durch eine zu Ende des siebzehnten Jahrhunderts erschienene Schrift von Alonso Barba in Europa einigermassen zugänglich. A. von Humboldt (in seinem Essai politique sur la nouvelle Espagne), Sonnenschmidt und Boussingault*) haben sie in neuerer Zeit specieller kennen gelehrt, und Karsten**) hat die Theorie des Prozesses einer genaueren Prüfung unterworfen.

*) Ann. Chim. Phys. T. LI. p. 337. (Poggend. Ann. Bd. 33. S. 100).

**) Der Amalgamationsprozess. Schriften d. K. Akad. der Wissenschaften zu Berlin v. J. 1828.

Diese Methode, wenn sie auch gegen die jetzige europäische durch weniger vollständige Entsilberung und durch einen ausserordentlichen Verbrauch von Quecksilber unvollkommen erscheint, ist dennoch für jene Länder sehr passend, weil sie fast gar kein Brennmaterial erfordert, welches dort meistens sehr selten und kostbar ist. Sie hat in den verschiedenen Gegenden ihre Modifikationen; im Folgenden ist als Muster zunächst das in Peru übliche Verfahren beschrieben.

Die Silbererze, welche in Amerika amalgamirt werden, bestehen aus gediegenem Silber, Silberglanz, Schwefelantimonsilber (Rothgültigerz, Fahlerz u. s. w.), etwas Chlorsilber u. s. w. Sie sind im Allgemeinen nicht reich, und enthalten oft nur 2 — 4 Lth. Silber im Ctr. Reichere Erze werden an vielen Orten der Schmelzung unterworfen.

Sie werden trocken gepocht, und dann auf einer Mühle (arrastre) mit Wasser fein gemahlen. Dies geschieht in einem gemauerten Bassin von 12 Fuss Durchmesser und 1 — 1½ F. Tiefe, dessen Boden (tasa des arrastres) mit harten Steinen gepflastert ist, und in dessen Mitte sich senkrecht ein Baum erhebt, der auf einer eisernen Unterlage ruht, und oben durch einen Querbalken gesteckt ist. Er trägt 2 F. über dem Boden 4 Querarme, von 2 hindurchgetriebenen Stangen gebildet, und an jedem von ihnen ist durch Riemen ein schwerer Stein befestigt. Diese sind so angebracht, dass, wenn der Baum durch an einem fünften Arm gespannte Maulthiere um seine Axe bewegt wird, sie successive den Boden des Behälters auf allen Punkten treffen. In 24 Stunden verwandelt man auf solche Art 6 — 8 Ctr. in einen sehr dünnen Schlamm, der ausgeschöpft, an der Luft etwas getrocknet, und dann, aber noch feucht, in den Amalgamirhof (patio) gebracht wird.

Dieser ist mit grossen Steinplatten belegt, auf welche das Erz in Haufen aufgestürzt wird. Geschieht das fernere Durcharbeiten derselben durch Menschen, so enthalten sie 15 — 20 Ctr., und heissen montones, wird die Arbeit aber von Thieren verrichtet, so sind sie viel grösser, enthalten 800 — 1200 Ctr., und heissen tortas.

Auf die Oberfläche der Haufen streut man je nach dem Gehalt der Erze 2 — 5 p. C. derselben an Kochsalz, und

mengt es entweder durch Umschaufeln oder indem man Pferde 6 — 8 Stunden darauf herumtreibt, innig mit der Erzmasse.

Einige Tage später erfolgt die Incorporation (incorporacion), d. h. der Zusatz von Magistral und Quecksilber. Das Magistral ist ein Gegenstand von grosser Wichtigkeit für die Hütten; es besteht gewöhnlich aus Kupferkies, der in einem Ofen in Quantitäten von 1 — 2 Ctr. erhitzt wird, bis der Schwefel zu brennen anfängt, worauf man die Züge schliesst, und das Ganze bis zum folgenden Tage sich abkühlen lässt. Sein wirksamster Bestandtheil ist schwefelsaures Kupferoxyd, obwohl auch schwefelsaures Eisenoxyd darin enthalten ist. Wo keine Kupferkiese zu haben sind, röstet man Gemenge von Schwefelkies und Kupfererzen, oder man bezieht Kupfervitriol aus Europa. Die Menge des Magistrals ist im Allgemein schwer zu bestimmen, da es von ungleicher Beschaffenheit ist; $\frac{1}{2}$ — 1 Pfd. für jeden Ctr. Erz ist ein gewöhnliches Verhältniss. Es wird ganz wie das Kochsalz der Masse beigemischt.

Der Vorgang hierbei, die Bildung von Kupferchlorid und Eisenchlorid, und die Erzeugung von Chlorsilber durch Reduktion derselben zu Chlorüren ist schon beim Chlorsilber und Schwefelsilber erörtert worden.

Vom Quecksilber nimmt man sechsmal so viel als der Silbergehalt beträgt, theilt dies Quantum in drei Theile, und fügt diese in drei Perioden den Haufen hinzu. Die Incorporation des ersten Drittels folgt sogleich nach dem Zusatze des Magistrals. Am folgenden Tage prüft der Amalgamirer (azoguero) die Masse, indem er eine kleine Menge in einer Schüssel verwäscht. Hat bei dieser Probe (tentadura) das Quecksilber ein schwach graues fast mattes Ansehen, und vereinigt es sich leicht, so ist der Prozess gut im Gange. Ist es dagegen sehr zertheilt, sehr grau, so ist zu viel Magistral vorhanden, oder die Torta ist nach dem technischen Ausdruck zu heiss (caliente), was aber nicht wörtlich zu nehmen ist. Die Ursache jener Beschaffenheit des Quecksilbers ist dann eine grosse Menge Quecksilberchlorür, durch die Wirkung des Kupferchlorids entstanden. Durch Zusatz von Kalk verbessert man diesen Zustand, indem derselbe das Kupferchlorid zerlegt. Wenn aber das Quecksilber sehr glänzend und flüssig erscheint, so fehlt

es an Magistral, die Torta ist zu kalt (frio), weshalb dann ein grösserer Zusatz von jenem gegeben wird.

Nach 10—20 Tagen hat sich das Quecksilber in ein ziemlich festes fein zertheiltes Amalgam (limadura) verwandelt. Dann fügt man das zweite Drittel des Quecksilbers hinzu, und wechselt mit Durcharbeiten und ruhigem Liegenlassen der Tortas ab. Ist auch dies in Amalgam verwandelt, so folgt endlich die Incorporation des letzten Drittels. Ist dann die Amalgamation beendigt, wozu bisweilen 2—3 Monate gehören, so werden, um das steife Amalgam flüssig zu machen, noch für jeden Theil Silber 2 Th. Quecksilber hinzugemischt, das Bad (el baño), worauf das Ganze in die Waschanstalt (lavadero) gebracht wird, die aus grossen mit Zapflöchern versehenen Bottichen besteht, in denen senkrechte mit Schaufeln besetzte Axen sich umdrehen, und die mit Wasser gemengte Masse verwaschen wird. Nach dem Ablassen der leichteren Theile sammelt man das auf dem Boden liegende Amalgam, presst es in Zwillichsäckchen scharf aus, und glüht es unter mit Wasser abgesperrten kupfernen Glocken.

Dass der grosse Quecksilberverbrauch (13 Th. für jeden Thl. Silber) hauptsächlich daher rührt, dass bei dieser Methode das Chlorsilber direkt durch Quecksilber zerlegt wird, und das dabei sich bildende Quecksilberchlorür verloren geht, ist schon beim Chlorsilber erwähnt worden. Freilich hat schon im J. 1586 Carlos Corso de Leca die Mitanwendung von Eisenplatten vorgeschlagen, aber diese Abänderung ist wenig beachtet worden. Für jeden Theil Silber, den man ausbringt, rechnet man, dass 2 Th. Quecksilber verloren gehen.

Es ist sehr bemerkenswerth, dass man an manchen Orten auch ohne Magistral, blos mit Kochsalz und Quecksilber amalgamirt. Es scheint, dass dies der Fall ist, wenn die Erze hinreichend viel Schwefelverbindungen vielleicht selbst schon schwefelsaure Metallsalze enthalten. Jene könnten während der Arbeit durch den Einfluss der Luft sich soweit oxydiren, dass die entstehenden Sulfate sich mit dem Kochsalz zu metallischen Chlorverbindungen umsetzen.

Wenn hie und da schwefelreiche Erze vor der weiteren Behandlung geröstet werden (jedoch stets ohne Kochsalz), so ist es klar, dass dann der Zusatz von Magistral fortfallen muss.

Die von Barba für die Amalgamation reicher Erze vorgeschlagene Methode bestand darin, sie in kupfernen Kesseln successive mit Kochsalz, Magistral und Quecksilber zu reiben. Weil das Chlorsilber hierbei vom Kupfer reducirt wird, so gebraucht man weniger Quecksilber, ohne jedoch eine hinreichende Entsilberung zu erhalten. Dieses Verfahren ist, wie schon bemerkt, der Ausgangspunkt für die europäische Amalgamation in den Versuchen v. Born's gewesen.

Die Silberproduktion Mexicos ist bekanntlich sehr bedeutend. Die Erze sind zwar im Durchschnitt nicht sehr reich, aber in grosser Menge vorhanden, und die Gegenden von Guanaxuato, Zacatecas, San Clemente, Pachuca und Fresnillo die berühmtesten. Auch hier bestehen sie aus gediegenem Silber, Schwefel- und Schwefelantimonsilber, begleitet von Schwefelkies, Blende, Arsenikkies und Bleiglanz, eingewachsen in Quarz. Die reicheren Erze (metal negro) verschmilzt man, die ärmeren werden amalgamirt. Nach Berthier ist der mittlere Silbergehalt der Erze von:

Guanaxuato, 0,28 p. C.

Zacatecas (Veta grande) 0,18 —

San Clemente 0,17 —

Pachuca 0,245 —

Fresnillo a. sogenanntes metal negro 4,6 p. C. b. Amalgamirerz 0,23 p. C.

Viel Magistral wird aus zu Mazapil vorkommenden Gemengen von Kupferkies, kiesel- und kohlensaurem Kupferoxyd, Brauneisenstein, Quarz und Kalkspath durch Rösten in einem Flammofen dargestellt. Eine Probe enthielt 18 p. C. schwefelsaures Kupferoxyd.

Das Salz wird in der trocknen Jahreszeit aus den Lagunen von Peñon blanco, 40 Meilen von San Luis de Potosi, gewonnen. Das reinere heisst sal blanca, das unreine salitierra (Salzerde), und dies enthält nur 19,2 p. C. Kochsalz, neben Thon, Sand, Kalk und Eisenoxyd.

Unter den Amalgamirwerken Mexico's ist la Sauceda, welches die Erze der berühmten Grube Veta grande in Zacatecas verarbeitet, ausgezeichnet, und von Lyon beschrieben worden *).

*) Nach einer Bearbeitung von Kersten in Schweigg. Journ. Bd. 54. S. 1.

Die Erze werden in 7 Pochwerken (molinos) gepocht, deren jedes durch 3 Maulthiere in Bewegung gesetzt wird, wobei in 16 täglichen Arbeitsstunden 6 Montones (120 Ctr.) Erz verarbeitet werden. Nach dem Sieben kommt das Erzmehl (granza) in die Mühlen (tahonas), deren das Werk 74 hat, jede von 9 Fuss Durchmesser, sonst wie die arrastres eingerichtet. In 19 Stunden verwandelt eine solche 10 Ctr. Erzmehl in Schlamm (lama). Der Amalgamirhof oder patio ist 312 Fuss lang und 236 Fuss breit, und kann 24 Torta's oder flache runde Haufen von 50 Fuss im Quadrat und 7 Zoll Tiefe aufnehmen, die vier Reihen bilden. Jede Torta ist = 60 Montones von 20 Ctrn., also = 1200 Ctr. Bei ihrer Herstellung schliesst man die erforderliche Grundfläche mit Brettern ein, die durch Steine gestützt werden, und wirft feuchten Erzschlich daran, um das Durchfliessen des dünnen Schlamms zu verhindern. Dann schüttet man 150 Fanegas (= 3585 Kubfuss.) unreines Salz in die Mitte, und lässt den Erzschlamm einfliessen, der durch Umschaufeln und durch Pferde mit dem Salze gemengt wird. Diese Arbeit heisst das Einsalzen (ensalmorar). Am folgenden Tage giebt man das Magistral hinzu, 15 cargas = 4500 Pfd. auf jede Torta, im Winter aber bei gleichem Silbergehalt der Erze (4,8 Lth. im Ctr,) nur halb so viel. Bei Erzen von nur 3,2 Lth. Silber wendet man 3600 und 1800 Pfd. an. Das Quecksilber (azogue) vertheilt man dadurch über die Fläche, dass man es durch Säcke von doppelter Leinwand drückt. Die innige Mengung erfolgt theils durch Umschaufeln, theils durch Herumtreiben von Pferden; für jeden Thl. Silber werden 8 Th. Quecksilber verbraucht. Auf diese Weise bedarf eine Torta von Erzen, die 5 — 6½ Mk. Silber in 20 Ctrn. enthalten, im Ganzen 1620 Pfd. Quecksilber. Der ganze Prozess dauert im Sommer 12 — 15, im Winter 20 — 25 Tage. Jede Torta wird in den Waschbottigen (tinas) in 12 Stunden verwaschen, und sodann wird das Amalgam in breiten hölzernen Schüsseln vollends von den Rückständen getrennt. Man presst es durch lange Filtersäcke (manga), die an ledernen Riemen hängen, und oben aus Leder, unten aus starkem Zeuge bestehen, formt das feste Amalgam in Keile (marquetas) von 30 Pfd. und bringt diese in das Ausglühhaus (quemadero), wo zuerst 11 derselben im Kreise auf ein festes kupfernes in der Mitte durchlö-

chertes Gestell (baso) zu einem cuerpo aufgesetzt werden, und dann durch Daraufstellen der übrigen eine pina gebildet wird. Jenes Gestell steht über einem Rohr, welches in ein Wassergefäss mündet; eine kupferne Glocke wird dann darüber gesetzt, und festlutirt, worauf man eine Mauer von Ziegeln rund herum aufführt, und den Zwischenraum eine Nacht hindurch (im Ganzen 20 Stunden) mit glühenden Kohlen gefüllt erhält.

Das Ausglühsilber (plata quemata) wird in dem Schmelzhause (casa de fundicion) in Quantitäten von 135 Mark eingeschmolzen und in eine Barre gegossen.

Der Quecksilberverlust wird bei reichen Erzen zu $2\frac{1}{2}$ — 3 p. C., bei armen zu 8 — 9 p. C. angegeben.

Das Werk bereitet das Magistral selbst aus Kupfererzen von Tepisala bei Assientos de Ybarra, welche gepocht, gemahlen, und mit $\frac{1}{3}$ bis der Hälfte Amalgamirrückständen gemengt, in 7 Flammöfen geröstet werden.

Ueber die Amalgamation in Chile hat Domeyko Nachricht gegeben *).

Combinirte europäisch-amerikanische Amalgamation.

Zu Poullaouen in der Bretagne wird ein Theil der Erze von Huelgoat nach einem gemischten Verfahren amalgamirt. Die Erze bestehen aus gediegenem Silber, Glaserz und Hornerz in Quarz, Ocker und Letten. Nachdem sie aufbereitet worden, beschickt man 3600 Kilogr. mit 900 Kil. Wasser und 315 Kil. Magistral. Der Silbergehalt der Beschickung ist etwa 2 Lth. im Ctr. Das Magistral besteht aus Seesalz, welches, als nicht für den allgemeinen Verbrauch bestimmt, gesetzlich mit Alaun und Kupfervitriol gemischt ist, und Eisenvitriol. Es enthält 71,3 Chlornatrium, 17,3 Eisenvitriol, 11,4 Alaun, 0,24 Kupfervitriol. Das Ganze wird durch Schaufeln in einen gleichartigen Brei verwandelt: hierauf gelangt er nach und nach in 15 nebeneinanderstehende Kasten, und zwar durch 2 hölzerne Walzen, die über jedem Kasten angebracht sind, und von denen eine gedreht wird. Nach 15 Tagen ist die Bildung des

*) Ann. des Mines, T. XX. p. 255.

Chlorsilbers vollendet, worauf man Wasser hinzufügt, und die Masse in die Amalgamirfässer bringt, deren jedes 720,s Kilogr. so wie 40 Kilogr. Eisen und ebenso viel Quecksilber erhält. Das Amalgam wird unter eine hydraulische Presse gebracht, deren Boden aus Holz besteht, durch welchen sich das überflüssige Quecksilber hindurchdrückt. Das feste Amalgam wird in Mengen von 30 Pfd. in einer eisernen Retorte ausgeglüht. Die Entsilberung soll bis auf $\frac{1}{6}$ Lth. im Ctr. gehen, der Quecksilberverlust aber 1—8 Lth. auf 1 Ctr. Erz betragen*).

Die neueren Silberextractionsmethoden.

Seit kurzer Zeit hat man im Mansfeldischen die Amalgamation des Kupfersteins ganz eingestellt, eine Folge der Einführung zweier neuer Entsilberungsmethoden, welche bei gleich gutem Erfolge, verglichen mit jener, viel wohlfeiler sind. Auch in Freiberg hat man sie zu benutzen angefangen. Da die Details nicht allgemein bekannt sind, so können hier nur die Grundzüge im Allgemeinen angeführt werden.

1. Augustin's Methode der Entsilberung mit Kochsalz. Dieses Verfahren gründet sich auf die längst bekannte und, wie erwähnt, bei der Fässeramalgamation sehr wichtige Eigenschaft des Chlorsilbers, sich in Kochsalzlösungen aufzulösen. Der möglichst fein gepochte und gemahlene Kupferstein wird ohne alle Zusätze in Doppelröstöfen geröstet, wobei man erst zuletzt 2 (nach anderen Angaben 6) p. C. Kochsalz darauf wirft, und sorgfältig umrührt**). Er kommt dann noch heiss in hölzerne Bottiche, in denen er mit einer durchlöcherten Holzplatte bedeckt, und mit heisser gesättigter Salzlösung ausgelaugt, was bei 12 Ctr. in 14 Stunden geschieht. Die silberhaltige Flüssigkeit fliesst durch einen oberen durchlöcherten Boden und Hahn ab, und wird so lange durch neue Salzlösung

---

*) S. Berg- und hüttenm. Ztg. 1843. S. 561.

**) In der letzten Zeit hat man angefangen, eine Post = 442 Pfd. Kupfersteinmehl fast todt zu rösten, und dann 232 Pfd. sogenanntes Kühlmehl so schnell wie möglich darauf zu bringen und auszubreiten. Dieses Kühlmehl wird bereitet, indem Kupfersteinmehl gut geröstet, und 232 Pfd desselben nach dem Erkalten mit 6 Pfd. ($\frac{9}{10}$—1 p. C.) Kochsalz gemischt werden. Man hat bemerkt, dass auf diese Weise die Bildung des Chlorsilbers am vollständigsten gelingt.

ersetzt, bis ein Tropfen auf einem Kupferblech kein Silber mehr niederschlägt. Sie passirt alsdann eine Reihe von Fässern, die mit Cementkupfer gefüllt sind, wodurch sich das Silber vollständig niederschlägt, ein Aequivalent von Kupfer aber auflöst, welches in ähnlichen Apparaten wiederum durch Eisen ausgeschieden wird. Zuletzt lässt man sie an der Luft stehen, wodurch viel basische Eisensalze sich niederschlagen, concentrirt sie durch Eindampfen, worauf schwefelsaures Natron anschiesst, oder zerlegt sie durch Chlorcalcium, und fügt ihr dann Kochsalz zum neuen Gebrauch hinzu.

2. Ziervogel's Methode ohne Kochsalz. Noch einfacher und billiger ist dieser Prozess, der sich auf die Eigenschaft des schwefelsauren Silberoxyds gründet, eine ziemlich hohe Temperatur ohne Zersetzung zu ertragen, während die Sulfate von Kupfer und Eisen dabei zersetzt und in Oxyde verwandelt werden. Die Hauptsache ist demnach ein sehr sorgfältiges Rösten des Kupfersteins, der in Mengen von 470 Pfd. zuerst auf dem oberen Heerde unter beständigem Umrühren 3—4 Stunden lang in einer zuletzt bis zur dunklen Rothgluth gesteigerten Hitze geröstet wird, dann auf dem unteren zuerst während $1\frac{3}{4}$—2 Stunden sich selbst überlassen bleibt, und endlich bei Holzfeuerung $1\frac{1}{2}$—2 Stunden allmälig steigend bis zur Kirschrothglühhitze gaar geröstet wird. Die Probe wird gemacht, indem eine kleine Menge in einer Porzellanschale mit Wasser übergossen wird, wobei eine schwachblaue Flüssigkeit entstehen muss. Sollten noch Oxydulverbindungen von Kupfer oder Eisen vorhanden sein, so schlägt sich Silber nieder. Eine Probe mit Kochsalzlösung von bekanntem Gehalt giebt zugleich die Quantität des Silbers an. Ist der richtige Punkt erreicht, so zieht man die Röstpost aus dem Ofen, und laugt sie in hölzernen Bottigen mit warmem Wasser aus, worauf man das Kupfer niederschlägt.

Diese Methode soll im Mittel 8 p. C., bei sehr guter Arbeit selbst nur 5 p. C. Silberverlust geben, wonach sie ohne Zweifel unter allen die beste ist*).

*) S. Winkler, die Amalgamation, S. 205. Mövius und Herter in Erman's Archiv für wiss. Kunde von Russland. Bd. VIII. S. 438. 503. Nach den neuesten Erfahrungen bleiben bei der Augustin'schen Methode 25—27, bei der von Ziervogel 35—36 Grän Silber im Ctr. Gaarkupfer.

Das Feinbrennen des Silbers.

Weder das durch Abtreiben noch das durch die Amalgamation gewonnene Silber ist rein genug, um ohne weiteres angewendet zu werden. Die Operation des Umschmelzens, der es unterworfen wird, nennt man das Feinbrennen.

a. Feinbrennen des Blicksilbers. Obwohl beim Abtreiben ein reineres Silber erhalten werden könnte, wenn man das Metall noch mehre Stunden im Heerde erhielte, so sind doch der Silberverlust und die Kosten für Brennmaterial und Arbeitslohn Ursache, dass das Treiben gewöhnlich schon unterbrochen wird, wenn das Metall nur 90—94 p. C. reines Silber enthält. Die weitere Abscheidung des Bleis, Kupfers etc. ist eine Fortsetzung der Treibarbeit auf kleinen Heerden, sogenannten Testen, wobei Quantitäten von 40—60 Mark eingeschmolzen werden.

In einem gemauerten Heerde befindet sich eine runde Vertiefung, in welche der früher aus Asche, jetzt aus Mergel geschlagene Test, der sich in einer eisernen Schale befindet, eingesetzt wird. Seine Oberfläche ist mit Knochenasche überstreut, und dann vollkommen geglättet. Zur Seite befindet sich die Düse des Gebläses. Nachdem einige glühende Kohlen vor dasselbe gelegt, und der Test mit einem Blechkranze umgeben ist, in den man Kohlen legt, schmilzt man das Silber ein, welches bald in treibende Bewegung geräth. Dann mässigt man die Hitze, entfernt den Blechkranz und die Kohlen von der Silberoberfläche, und unterhält die nöthige Temperatur durch einige zwischen Test und Formwand gelegte dünne Holzscheite und Kohlen. Das flüssige Silber wird von Zeit zu Zeit mit einem eisernen Haken umgerührt. Das Bleioxyd nebst den sonstigen Metalloxyden zieht sich an den Rand, und wird von der Testmasse eingesogen. Zeigt eine herausgenommene Probe ein reines Ansehen, so entfernt man Gebläse und Feuer, und giesst allmälig heisses Wasser auf die Silbermasse, bis dieselbe erstarrt ist An manchen Orten nimmt man Seifenwasser, oder Bier, die in Folge der Verkohlung ihres organischen Inhalts die Bildung einer dünnen Schicht Bleioxyd auf der Silberoberfläche verhindern, so dass diese sehr rein und glänzend bleibt. Dann hebt man das Silber mit Test und

Schüssel aus dem Heerde, scheuert es mit einem Besen und mit Wasser ab, löst es nach dem Abkühlen vom Test, kühlt es vollends, und reinigt die Oberfläche vollkommen, indem man es zugleich unter dem Hammer etwas zusammenschlägt.

War das Silber sehr arm an Blei, enthält aber Kupfer, Antimon etc., so giebt man beim Einschmelzen einen Bleizusatz, da nur mit Hülfe des leichtflüssigen Bleioxyds die übrigen Oxyde fortgeschafft werden können.

Da die Testmasse silberhaltig wird (30—40 Lth. im Ctr.), so wird sie bei der Bleiarbeit mitverschmolzen.

b. Das Feinbrennen (Raffiniren) des Tellermetalls. Das durch Ausglühen des Silberamalgams erhaltene Silber wird in Freiberg in Tiegeln umgeschmolzen. Früher geschah dieses Umschmelzen in Graphittiegeln bei Holzkohle dreimal, und man erlangte 11—12löthiges kupferhaltiges Silber. Jetzt benutzt man gusseiserne Tiegel, welche 5—600 Mark Silber fassen, 13—15 Schmelzungen aushalten und in einem Ofen stehen, der zur Seite einen Feuerraum hat, während der Tiegel selbst sich in einem runden Schacht befindet, und von der Flamme (von Steinkohlen), die durch einen Fuchs eintritt, gleichmässig getroffen wird. Unter dem Tiegel ist ein eisernes Gefäss aufgestellt, um etwaigen Silberverlusten beim Springen von jenem vorzubeugen. Der obere Raum ist mit einer Platte bedeckt, in welcher sich eine mit einem Deckel verschliessbare Oeffnung befindet.

Nachdem der Tiegel bis zum Glühen erhitzt worden, trägt man das Silber ein, und wenn nach 1—1½ Stunden Schmelzung erfolgt ist, die andere Hälfte der ganzen Post, welche 5—600 Mark beträgt. Dann verstärkt man die Hitze, bis das Metall in treibende Bewegung geräth, wobei die Schlacke, welche die Oxyde der fremden Metalle enthält, mit einem durchlöcherten Löffel abgenommen wird. Sodann streut man Kohlenstaub auf das Silber, bedeckt den Tiegel, erhitzt eine Zeitlang, und rührt das Ganze mit einem eisernen Haken um. Nachdem die Kohle abgeschöpft worden, wird diese Procedur wiederholt, und eine Probe in Wasser granulirt, deren Feinheit probirt wird. Das Silber giesst man in eiserne halbkugelige dünn mit Pech ausgestrichene Formen, die 40—50 Mark fassen. Nach dem Herausnehmen und äusserlichen Reinigen

ist das Raffinatsilber für die Münze fertig. Es muss mindestens 10 Loth Feingehalt haben, und das Uebrige darf nur in Kupfer bestehen. Plattner fand in einer ausnahmsweise geringhaltigen Probe:

Silber	71,557
Kupfer	28,019
Eisen	0,184
Antimon	0,004
Nickel, Kobalt	0,017
Gold	0,011 (= 0,0[illegible] Grän in der Mark)
	99,[illegible]

Die Abfälle beim Raffiniren werden mit Potasche und ein wenig Salpeter in hessischen Tiegeln unter einer Kochsalzdecke geschmolzen, wodurch man einen Regulus erhält, der zum Tellersilber kommt, einen 25 — 60 Mark Silber im Ctr. enthaltenden Stein, der den reichen Amalgamirbeschickungen zugefügt, und eine Schlacke, welche den Schmelzhütten übergeben wird *).

Veränderung aufbereiteter Silbererze beim Liegen an der Luft.

Plattner hat **) eine Reihe interessanter Versuche angestellt, wozu die Erfahrung Anlass gab, dass silberreiche arsenik-, nickel- und kobalthaltige Erze, im trocken aufbereiteten Zustande längere Zeit an der Luft aufbewahrt, eine Veränderung erleiden, indem zuerst eine Wärmeentwickelung im Innern, ein Zusammenbacken und dann eine Gewichtszunahme erfolgt, die den Silbergehalt vermindern muss.

Bei einer Speiskobalt und lichtes Rothgültigerz enthaltenden Probe von 18 Pfd. 19 Loth stieg die Temperatur von 32° R. innerhalb einer Stunde auf 47,°8, war aber nach 6 Tagen (im Januar) auf 0° gefallen, während die Lufttemperatur des Raumes in dieser ganzen Zeit ziemlich constant = 0° war. Nach 47 Tagen betrug die Gewichtszunahme 11¼ Loth.

---

*) Ueber die Anwendung gusseiserner Tiegel zum Schmelzen von Silber s. Hansmann in der berg- und hüttenm. Ztg. 1843. S. 406.

**) Jahrb. f. den sächs. Berg- u. Hüttenmann auf 1843.

Bei einer kleineren aber sorgfältig und sehr fein gepulverten Quantität, deren Silbergehalt 103 Loth im Centner betrug, zeigte sich dieser nach 8 Wochen nur 98½ Loth; nach einem Jahre in der oberen Hälfte 93¼ Loth, in der unteren 98½ Loth. Nach 10 Jahren war das Erz in eine harte klingende Masse verwandelt und hatte 9,72 p. C. am Gewicht zugenommen. Der Silbergehalt des oberen Theils war nur 92 Loth, der des unteren 94 Loth, im Durchschnitt also 93 Loth, was der Gewichtszunahme entspricht.

Durch Wasser liessen sich 8 p. C. eines hellgrünlichgelben Salzes ausziehen, welches aus arseniger Säure, schwefelsaurem Nickel- und Kobaltoxyd und geringen Mengen Eisenvitriol und Gips bestand. In dem Unlöslichen möchten arseniksaure und basisch schwefelsaure Verbindungen enthalten sein.

GOLD.

Um reines Gold zu erhalten, löst man das unreine in Königswasser (aus 1 Theil Salpetersäure und 3 Th. Chlorwasserstoffsäure) auf, dampft im Wasserbade, zur Entfernung des Säureüberschusses ab, verdünnt mit Wasser und setzt Eisenchlorür oder Eisenvitriol hinzu, welche das Gold als ein braunes Pulver niederschlagen. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird es unter eine Decke von Borax und Salpeter eingeschmolzen.

Das Gold ist durch die ihm eigenthümliche Farbe ausgezeichnet; es krystallisirt in Formen des regulären Systems, ist weicher als Silber, und so dehnbar, dass es als Blattgold in Blättchen von $\frac{1}{30000}$ Linie Dicke erhalten werden kann. Ueberzieht man 360 Theile Silber mit 1 Th. Gold, und zieht einen solchen Cylinder zu Drath aus, der $\frac{1}{48}$ Zoll Dicke hat, und wovon 3¾ Ellen 1 Gran wiegen, so hat sein Goldüberzug einen Durchmesser von $\frac{1}{1200000}$ Linien. Als Goldblatt ist es mit grüner Farbe durchscheinend. Das specifische Gewicht des Goldes in Gussstücken ist nach G. Rose = 19,30 — 19,33, nach dem Zusammenpressen = 19,33, während das aus seinen Auflösungen durch Eisenvitriol gefällte 19,50 — 20,71 und überhaupt um so mehr wiegt, je verdünnter die Lösungen sind, je feiner es mithin zertheilt ist. Diese von dem genannten

Beobachter auch beim Platin gefundene Thatsache scheint eine Folge der durch die grosse Oberfläche solcher Körper hervorgebrachten Anziehung und Verdichtung des Wassers zu sein, in welchem die Wägung erfolgt; so dass Bestimmungen an derartigen Präparaten stets zu hohe Werthe geben*).

Das Gold schmilzt in der Glühhitze schwerer als Silber und Kupfer, und verflüchtigt sich selbst in sehr hohen Temperaturen, wobei es sich in einen röthlichen Staub verwandelt, der jedoch kein Oxyd ist. Geschmolzenes Gold zieht sich beim Erstarren so stark zusammen, dass es zu Gusswaaren nicht benutzt werden könnte. Es löst sich nur in Königswasser (Goldscheidewasser) mit rothgelber Farbe zu Goldchlorid auf. Das Atomg. (Aeq.) des Goldes ist = 2458,33 und wird mit Au bezeichnet.

Man kennt zwei Oxyde des Goldes, nämlich Goldoxydul, $\dot{Au}$, ein dunkelgrünes oder violettes Pulver, und Goldoxyd, $\dddot{Au}$, von brauner Farbe, die beide durch Erhitzen leicht reducirt werden, und von denen das letztere mehr eine Säure ist, insofern es sich mit basischen Oxyden verbindet. Auch scheint ein purpurrothes Oxyd zu existiren, welches entweder eine Zwischenstufe oder mit dem Oxydul identisch ist.

Unter Goldpurpur (Cassius Purpur) versteht man ein in feiner Zertheilung dunkelrothes Pulver, welches sich am besten aus Goldchlorid durch eine Auflösung von Zinnsesquioxydul niederschlagen lässt, und das nach der Ansicht von Berzelius aus einem Goldoxyde ($\dot{Au}$ oder $\dddot{Au}$) und $\ddot{Sn}$ besteht, und beim Glühen in Gold und Zinnoxyd zerfällt. Der Goldpurpur wird in der Porzellanmalerei und auch seit Kunkel's Zeit zur Darstellung des Rubinglases benutzt. Dies letztere wird aber auch blos durch Zusatz einer Goldauflösung zu dem weissen Glasflusse erhalten. Es ist schwer zu entscheiden, ob die Purpurfärbung durch feine Vertheilung von metallischem Golde entsteht, oder ob das Glas ein Goldoxyd enthält. Bekanntlich reduciren sich alle Goldverbindungen in der Hitze leicht, Gold selbst, mit oxydirenden Körpern geschmolzen, wird nicht oxydirt. Mit pulverigen Körpern geglüht, färbt es diese roth; abgenutzte Vergoldungsstellen zeigen dieselbe Farbe; vor dem

*) Poggend. Ann. Bd. 73. S. 1., Bd. 75. S. 403.

Knallgasgebläse oder mittelst einer galvanischen Batterie erhält man einen rothen Staub. Das goldhaltige Glas ist farblos, wenn es sehr langsam sich abkühlt, läuft aber beim raschen Abkühlen, oder bei erneuertem Erhitzen bis zum Glühen roth an, was auch in Wasserstoffgas erfolgt. Ist aber die Hitze hierbei zu stark, so wird es hellbraun, trübe (leberig) und enthält dann kleine Goldkügelchen. Aus allen diesen Erscheinungen könnte man schliessen, das Gold sei metallisch im Glase enthalten *). Splittgerber hat die Färbung und Entfärbung des Goldglases gleichfalls näher untersucht **) und er wie H. Rose ***) beobachtete, dass das rothe Glas im Knallgasgebläse wieder entfärbt wird. Beide sind der Ansicht, dass das Gold im Glase als Oxydul vorhanden sei (auch Silber oxydirt sich in Glasflüssen, während seine Oxyde für sich leicht reducirbar sind), und dass dessen Silikat in Verbindung mit anderen wohl eine hohe Temperatur vertragen könnte. Diese Verbindung scheint an sich farblos zu sein und beim Erwärmen oder raschen Abkühlen einen Theil Basis abzuscheiden, der die rothe Färbung hervorbringt, eine Ansicht, die durch das ähnliche Verhalten des Kupferoxyduls in Glasflüssen eine grosse Stütze erhält und sich in dem Resultat des Flatterns bei Löthrohrproben wiederholt.

Golderze.

Das Gold unterscheidet sich in seinem Vorkommen dadurch von den übrigen Metallen, dass es nur mit einigen Metallen, wie Silber, Kupfer, Palladium, Tellur, Wismuth legirt vorkommt. Das gediegene Gold, welches theils im Gestein (mit Brauneisenstein auf Quarzgängen in Granit und krystallinischen Schiefern), theils in losen Massen (als Goldsand) sich findet, ist nie frei von Silber, und selbst die besten Krystalle enthalten, da beide Metalle isomorph sind, sehr veränderliche Mengen Silber, von 0,1 — 36 p. C.. Tellurgold, Palladiumgold etc. sind sehr seltene Verbindungen.

Das Gold gehört zu den verbreitetsten Metallen, und nament-

*) Schubarth im Journ. f. prakt. Chem. Bd. 33. S. 300.
**) Poggend. Ann. Bd. 61. S. 144.
***) Ebendas. Bd. 72. S. 556.

lich sind Kiese (Schwefel- und Arsenikkiese) selten frei von Goldspuren.

Gewinnung des Goldes.

Der absolute Goldgehalt eines Erzes oder goldhaltigen Sandes ist kein Maasstab für die Grenze seiner Benützung. Denn es kommt hierbei theils die Art des Vorkommens, theils die Gegenwart anderer Metalle sehr in Betracht. Die Gewinnung von Golderzen durch bergmännische Arbeiten, ihre Amalgamation und Verschmelzung bedingen einen Kostenaufwand, der bei dem einfachen Verwaschen von goldhaltigem Sande grossentheils fortfällt, und daher kommt es, dass der letztere noch bei viel geringerem Goldgehalt als jene mit Nutzen gewonnen werden kann. Sodann ist es klar, dass das gleichzeitige Vorhandensein von Silber in Golderzen oder von Gold in Silbererzen von Einfluss ist. Sehr arme Golderze können oft nur in diesem Fall verschmolzen werden, da der Silberwerth die Schmelzkosten deckt. Ist das Silber goldhaltig, so wird bis zu einer gewissen Grenze die Scheidung noch vortheilhaft sein, unterhalb derselben aber nicht stattfinden können.

So enthält der Goldsand des Ural, der eine so ansehnliche Produktion zur Folge hat, im Durchschnitt nur [illegible] p. C. Gold, und ist noch bei 0,0001 p. C. nutzbar. Die goldhaltigen Erze der Alpen, (vom Radhausberg bei Gastein, aus der Rauris, dem Zillerthal) haben etwa [illegible] p. C. Gold, und können nur in Folge ihres Gehalts an Silber, Kupfer und Blei mit geringem Vortheil bearbeitet werden. Die Blei, Silber, Kupfer, Zink, Antimon, Arsenik enthaltenden Erze des Rammelsberges bei Goslar enthalten in 73000 Ctr. 1 Pfd. Gold, welches aus dem Silber abgeschieden wird, so dass z. B. im Jahre 1848 die Goldproduktion (auf der Okerhütte) 10 Mark 8 Lth betrug.

Zu Reichenstein in Schlesien, wo im 16. Jahrhundert ein lohnender Goldbergbau statt fand, der später zum Erliegen kam, und an dessen Stelle in neuerer Zeit die Gewinnung von Arsenik aus den Arsenikerzen und Arsenikkies [illegible] des dortigen Serpentingebirges getreten ist, sind die nach der Destillation rückständigen Abbrände goldhaltig, aber nur in dem Grade, dass der Ertrag des Arseniks nicht einmal die Kosten der Goldgewinnung auf dem Wege der Schmelzung deckt. Nach

meinen Versuchen enthalten sie nämlich $\frac{1}{18}$ Lth. Gold in 100 Pfd. Seit kurzem beabsichtigt man jedoch, diesen Goldgehalt durch eine einfache Extraktion mittelst flüssigen Chlors zu gewinnen, eine Methode, die mir bei Versuchen im Kleinen (mit 30—40 Pfd.) $\frac{1}{17}$ Lth. Gold lieferte. Jene $\frac{1}{18}$ Lth. sind = 0,0017 p. C. Gold; wonach diese Rückstände 5 mal so viel Gold enthalten, als vieler Goldsand vom Ural.

Schmelzprocesse sind mithin an und für sich bei armen Golderzen um so weniger anwendbar, als das Gold nicht, wie das Silber, durch Schwefel concentrirt, und in einen Stein übergeführt werden kann, was selbst, wenn Silber, Blei oder Kupfer vorhanden sind, nicht vollständig der Fall ist.

Besser als Schwefelmetalle eignen sich die regulinischen Metalle, insbesondere Blei, Silber (und Quecksilber) zur Concentration des Goldgehalts beim Verschmelzen. Bei Gegenwart jener beiden erhält man durch Abtreiben ein güldisches Silber, welches durch weiterhin zu erwähnende Methoden geschieden wird.

Die Amalgamation der Golderze ist ein sehr einfacher Prozess. An vielen Orten wird Goldsand, der durch Waschen gewonnen ist, in Mörsern, Schalen oder Trögen mit Quecksilber anhaltend gerieben, das Amalgam abgesondert, gepresst und ausgeglüht.

Vollkommener sind die Goldmühlen, welche man in den Salzburger Alpen, in Tyrol, Piemont, Ungarn u. s. w. anwendet. Als Beispiel mögen die Werke am Radhausberge im Gasteiner Thale oberhalb des Wildbades dienen. Dort kommt das Gold in Quarz, und begleitet von Schwefel-, Arsenik- und Kupferkies, Bleiglanz, Blende, Glaserz u. s. w. auf Gängen im Gneis vor. Die Erze werden unmittelbar bei den Gruben gepocht, und die Pochtrübe durch eine hölzerne Röhrenleitung nach Böckstein hinabbefördert. Hier fliesst sie zunächst auf ein schräges Sieb, auf dem die gröberen Theile, die nochmals gepocht werden müssen, liegen bleiben. Das Durchfliessende leitet man in einen sich unten zuspitzenden Kasten mit enger Oeffnung im Boden, welche mit einem in der Minute 70 mal sich öffnenden und schliessenden Ventil versehen ist, so dass keine Verstopfung stattfinden kann. Dabei gehen die leichteren Theile oben durch eine Rinne am Rande des Kastens seit-

wärts. Diese kommen zur Amalgamation; [illegible], welche unten abfliessen, auf Stossheerde, wo sie je nach der Grösse des Korns in Köpfelschlich, Gemeinschlich und Schlammschlich getrennt werden. Der erstere gelangt zur Amalgamation, die anderen werden durch fernere Aufbereitung in Schliche verwandelt, die zur Schmelzung kommen.

Die Goldmühlen enthalten eine grosse Anzahl theils steinerner theils eiserner runder Tröge, in denen das Erz mit Wasser und Quecksilber mittelst einer Quirlvorrichtung längere Zeit in Bewegung erhalten wird. Das Amalgam wird dann herausgenommen, gewaschen, in Säcken ausgepresst, und destillirt. Dieses Ausglühen geschieht auf die Art, dass man es mittelst konischer eiserner Formen in 4 Zoll lange und 2 Zoll breite kegelförmige Stücke theilt, (das Stängeln), diese auf einen eisernen Untersatz legt, welcher in einem eisernen Wasser enthaltenden Kasten steht, ein eisernes flaschenartiges Gefäss darüber stülpt, welches in das Wasser taucht, und das auf einem Dreifuss ruht, und auf letzteren einen durchlöcherten Kranz setzt, dessen innerer Raum mit glühenden Kohlen ausgefüllt wird.

Durch die Amalgamation wird erweislich aber nur $\frac{4}{5}$ des Goldgehalts ausgezogen. Die entgoldeten Schliche gehen daher auf die Hütte zu Lend im Salzachthal, wohin man auch die Scheideerze bringt, und hier stellt man Rohstein (Kohlech) dar, den man verbleit, wobei Reichblei und Bleistein fallen, deren jenes abgetrieben wird, während der Stein noch mehrfach mit bleiischen Zuschlägen umgeschmolzen wird, bis er zuletzt Kupferstein giebt, den man auf Schwarzkupfer verarbeitet, welches gaar gemacht wird.

Die Bergwerke in Gasteiner und Rauriser Thal, die früher glänzende Perioden gehabt haben, geben jetzt nur etwa 100 Mk. Gold im Jahre, und sind dabei durch ihre Lage in grossen Höhen nahe der Schneegrenze sehr mühselig zu betreiben. Nach Russegger schwankt der Goldgehalt der dortigen Erze zwischen 2 — 80 Lth. in 1000 Ctr.; in Gastein ist er im Durchschnitt 12 — 14, in Rauris 40 — 60, bei Zell im Zillerthal 11 — 12 Lth. Auf der Südseite des Monte Rosa, im Thal von Macugnaga und Anzasca geht ein Goldbergbau unter ähnlichen Verhältnissen um; hier sind es goldhaltige Schwe-

felkiese, welche verarbeitet werden. Cotta *) giebt folgenden Vergleich des mittleren Werthes der Golderze:

1000 Ctr. Erz enthalten Gold für:

316 Rthl. in Salzburg und Tyrol.

598 — 22666 Rthl. am Monte Rosa.

20000 Rthl. am Ural (Goldsand).

200000 — 260000 Rthl. in Californien.

In Ungarn lässt man die Pochtrübe der Golderze über geneigte mit grober Leinwand bespannte Ebenen (Plachen) fliessen, wobei ein Theil des Goldes nebst den übrigen schwereren Beimengungen auf der rauhen Fläche hängen bleibt, weshalb sie abgenommen, in Bottichen abgespült werden, und der Inhalt dieser in Sichertrögen verwaschen wird. Das so erhaltene Gold (Mühlgold) kommt mit Quecksilber und etwas Wasser als dicker Brei in erwärmte eiserne Mörser und wird darin einige Zeit gerieben, worauf das Goldamalgam abgesondert wird.

In Neu Granada (z. B. bei la Vega de Supia) werden goldhaltige Schwefelkiese gemahlen, verwaschen, bis Goldsand zurückbleibt, und die Rückstände, nachdem sie 8 — 10 Monate zum Verwittern an der Luft gelegen haben, nochmals verwaschen.

Die Abscheidung des Goldes aus Goldsand, die an vielen Orten stattfindet, ist ein rein mechanischer Wasch- u. Schlämmprozess mit mehr oder minder vollkommenen Apparaten.

Die Goldscheidung.

In den meisten Fällen erhält man goldhaltiges Silber oder silberhaltiges Gold, so dass eine Scheidung beider Metalle nachfolgen muss. Eine solche kann auf trocknem und nassem Wege vorgenommen werden.

a. Auf trocknem Wege.

1. Scheidung durch Guss und Fluss. Diese jetzt nicht mehr angewandte Methode benutzte man früher bei Legirungen, die mindestens 50 p. C. Gold enthielten. Sie gründet sich darauf, dass Schwefelantimon mit Silber Schwe-

*) Geologische Briefe aus den Alpen. Leipzig 1850. S. 155.

felsilber und metallisches Antimon bildet, welches mit dem Golde eine Verbindung eingeht. Die granulirte Legirung wurde mit 2 Th. Schwefelantimon in Tiegeln geschmolzen, und, wenn der Goldgehalt unter 75 p. C. war, etwas Schwefel hinzugesetzt. Die in eine Form ausgegossene Masse bestand zu unterst aus dem König (dem Antimongold), zu oberst aus dem Plachmal (dem Schwefelsilber). Da letzteres noch nicht goldfrei war, so musste es noch mehrfach mit Schwefelantimon geschmolzen werden, und da die Könige etwas Silber enthielten, so wurden sie gleichfalls so behandelt. Zuletzt wurden sie unter einer grossen Muffel verblasen, wobei das Antimon sich verflüchtigte, das Plachmal aber zerlegte man, wie bei dem nächstfolgenden Prozesse.

2. Scheidung durch Bleiglätte und Schwefel. Auch diese Methode ist jetzt durch die Affinirung mittelst Schwefelsäure verdrängt worden, da sie, obwohl theoretisch interessant, sehr weitläufig ist. Das Folgende ist eine kurze Uebersicht des Verfahrens, wie es bis in neuerer Zeit auf der Oeker Hütte am Harz üblich war.

Man scheidet hier die güldischen Blicksilber aus den Erzen des Rammelsberges, welche 14 Lth. 17—18 Grän Feingehalt, und in der Mark $\frac{3}{8}$—$\frac{3}{4}$ Grän Gold haben ($\frac{1}{768}$—$\frac{1}{384}$), und deren jährliches Quantum 3700 Mark beträgt. Selten steigt der Goldgehalt auf $\frac{7}{8}$ Grän, und das Maximum des Silbers auf 4600 Mark *).

600 Mark Blicksilber werden in einem Graphittiegel unter einer Kohlendecke eingeschmolzen, und durch Eingiessen in kaltes Wasser granulirt. Die Granalien werden noch feucht mit gepulvertem Schwefel (auf jede Mark 2 Lth.) gemischt, in einen erhitzten Tiegel eingetragen, und nur so schwach geglüht, dass die Masse nicht schmilzt, sondern blos zusammensinkt. Hierbei bildet sich Schwefelsilber, während das Gold unverbunden bleibt.

Nach 2—3 Stunden bringt man das Ganze in Fluss, und setzt dann von Zeit zu Zeit auf jede Mark Silber 1—1½ Lth. Bleiglätte hinzu, wobei die Temperatur weder zu hoch noch

*) Nach Jordan hat man von 1820—35 überhaupt 156 Mark 1½ Lth. Gold ausgebracht.

zu niedrig sein darf. Zuletzt lässt man den Tiegel langsam erkalten, stürzt ihn um, wodurch der Inhalt sich loslöst und herausfällt, und trennt durch Abschlagen den unteren Theil, den König, von dem oberen, dem Plachmal.

Das Bleioxyd wird hinzugesetzt, um das noch im Schwefelsilber enthaltene Gold abzuscheiden; indem es sich mit einem Theil von jenem zu Schwefelblei und Silber zerlegt, nimmt letzteres die Goldtheilchen aus der ganzen Masse des Schwefelsilbers auf. Der König besteht also aus einer Legirung von Gold und Silber, welche schon viel reicher an Gold ist als das Blicksilber, während das Plachmal Schwefelsilber und Schwefelblei enthält. Von 100 Mk. Silber fallen etwa 30 Mk. König, aber nur $\frac{6}{7}$ des Goldgehalts sind darin enthalten, der Rest befindet sich im Plachmal.

Deshalb wird das letztere noch mehrfach mit Glätte geschmolzen, wobei jedesmal etwas Silber sich reducirt, welches den Rest des Goldes in sich aufnimmt. Man erhält so zuletzt von 600 Mk. Silber etwa 150 Mk. Könige. Da nun diese noch viel Silber enthalten, so werden sie von neuem granulirt, mit Schwefel erhitzt, und mit Bleiglätte geschmolzen, was oft 8—10 mal geschieht. Zuletzt enthalten sie etwa $\frac{1}{4}$ an Gold, aber zugleich sind sie bleihaltig, weshalb man sie unter der Muffel feinbrennt. Die Methode liefert daher keine vollkommene Scheidung, sondern die aus $\frac{1}{4}$ Gold und $\frac{3}{4}$ Silber bestehende Legirung wird nun der Scheidung durch die Quart, d. h. mit Salpetersäure unterwerfen.

Das Plachmal wird in Stücke zerschlagen, und in Graphittiegeln mit 25 p. C. altem Stabeisen eingeschmolzen. Der Vorgang ist der bei der Niederschlagsarbeit; es bildet sich Schwefeleisen und Werkblei, und zwar enthält letzteres 60—80 Mk. Silber. Es wird unter der Muffel feingebrannt. Der Stein, welcher noch etwas silberhaltiges Schwefelblei enthält, wird in einem Zugofen geröstet, und dann in Tiegeln mit 20 p. C. Eisen geschmolzen, worauf man 30 p. C. Glätte einträgt. Dabei fällt Werkblei, was auf Testen abgetrieben wird, und Stein vom Stein, der nebst den Abfällen bei der Arbeit zum Krätzschmelzen kommt, was auf gleiche Art geschieht. Zuletzt folgt ein Schmelzen über einem Krummofen, um die letzten Portionen silberhaltigen Bleis zu gewinnen.

Die Kosten dieses weitläufigen Prozesses belaufen sich für jede Mark Gold, deren Werth = 208 Rthlr. ist, auf 55 Rthlr. *)

3. Cementation. Auch diese Methode ist sehr alt, und wurde früher sehr allgemein angewandt, ist aber jetzt auf Amerika beschränkt, wo in der Münze von Santa Fé de Bogota, der Hauptstadt von Neu-Granada, das silberhaltige Gold auf folgende Art geschieden wird:

Nachdem es granulirt worden, schichtet man es in Töpfen von poröser Thonmasse mit einem Cementirpulver, welches aus 1 Th. Kochsalz und 2 Th. Ziegelmehl besteht, so dass jeder Topf 10 — 15 Pfd. Gold enthält. Diese Töpfe werden in einem Ofen 24 — 36 Stunden in dunkler Rothglühhitze erhalten.

Bei diesem Prozess durchdringen die Wasserdämpfe der Flamme des Holzes die Gefässe und die Masse, ihr Sauerstoff oxydirt das Natrium zu Natron, welches sich mit dem Thonerde-Silikat verbindet, ihr Wasserstoff bildet theils Chlorwasserstoffsäure, theils wird er frei, während sich ein Theil Chlor mit dem Silber zu Chlorsilber vereinigt, das Gold aber metallisch lässt.

Nach beendigtem Glühen rührt man den Inhalt der Töpfe mit Wasser an, und wäscht das Gold, welches die Form der Körner noch besitzt. Es ist auf diese Weise 21 — 23 karätig, und wird in Stangen gegossen.

Das chlorsilberhaltige Cement, mit Wasser zu einem Teige angerührt, wird mit $\frac{1}{10}$ an Kochsalz, und dann mit Quecksilber (der 10fachen Silbermenge) in grossen hölzernen Bottichen bei 14 — 18° C. 4 — 5 Tage amalgamirt, und das Amalgam ausgeglüht.

Boussingault hat gefunden, dass die Cementation nicht gelingt, wenn man gewöhnliche Schmelztiegel anwendet, und dass der Luftzutritt unumgänglich nöthig ist. Kochsalz allein, mit silberhaltigem Golde unter einer Muffel geglüht, hat keine Wirkung, setzt man aber Kieselsäure, oder besser noch Thonerde hinzu, so bildet sich viel Chlorsilber, welches sich in die Cementmasse einsaugt. Boussingault hat ferner nach-

*) Vgl. Jordan, der Goldscheideproz. zur Ocker b. Goslar. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 9. S. 74. Hagemann in den Bericht. des naturw. Ver. d. Harzes für 1840 — 41.

gewiesen, dass Chlorwasserstoffgas, selbst ganz trocknes, in der Glühhitze durch Silber zersetzt wird, dass aber die Schicht Chlorsilber bald die fernere Einwirkung hindert. Bringt man jedoch pulverige Stoffe hinzu, in welche es sich hineinziehen kann, so ist auch die Verwandlung des Silbers in Chlorsilber vollständig. Dass ein Kochsalzgehalt in jenen hierbei am kräftigsten wirkt, scheint von der Bildung des schon mehrfach erwähnten Doppelchlorürs von Silber und Natrium herzurühren. *)

Früher setzte man dem Cementirpulver noch Eisenvitriol hinzu, dessen Säure gleichwie bei dem Rösten der Amalgamirbeschickungen Chlor frei macht.

b. Auf nassem Wege.

1. Scheidung durch die Quart (Quartierung). Diese Methode beruht darauf, dass die Legirung mit Salpetersäure (Scheidewasser) behandelt wird, welche das Silber auflöst, das Gold aber nicht angreift. Es ist aber eine alte Erfahrung, dass wenn mehr als 1 Th. Gold gegen 3 Th. Silber vorhanden ist, immer beim Gold etwas Silber bleibt, welches die Säure nicht auszieht. Daher der Name der Methode.

Beim Probiren von Legirungen hält man jenes Verhältniss deswegen ein, weil dann das Gold in zusammenhängender Form zurückbleibt und leicht ohne Verlust gewogen werden kann. Es bleibt aber dann stets eine Spur Silber darin zurück. Sind mehr als 3 Th. Silber vorhanden, so bleibt das Gold als braunes Pulver übrig, und ist dann ganz rein. Ist umgekehrt die Legirung zu reich an Gold, so schmilzt man sie mit der nöthigen Menge Silber zusammen, und quartirt sie nun.

Nach neueren Versuchen von Pettenkofer ist die Trennung beider Metalle noch scharf, wenn auch nur $1\frac{3}{4}$ Th. Silber gegen 1 Th. Gold vorhanden sind, aber das abgeschiedene Gold ist um so silberhaltiger, je mehr die Menge des Silbers jene Grenze übersteigt.

Bei Scheidungen im Grossen wendet man die Legirung in Form von Granalien an, die man in Glaskolben mit mässig

*) Boussingault, in den Ann. Chim. Phys. T. LIV, p. 253. Poggend. Ann. Bd. 32. S. 99.

starker reiner Salpetersäure erhitzt, giesst die Auflösung ab, digerirt mit neuer Säure, wäscht das Gold aus und schmilzt es ein. Die Silberauflösung wird entweder abgedampft, und der Rest stark geglüht, oder durch metallisches Kupfer reducirt.

Diese Methode ist bei ihrer Anwendung im Grossen wegen des Preises der Salpetersäure und der Zerbrechlichkeit der Glasgefässe durch die folgende verdrängt, und wird nur noch beim Probiren des Goldes benutzt.

2. Scheidung durch Schwefelsäure (Affinirung). Concentrirte Schwefelsäure löst in der Hitze Silber (und Kupfer) auf, Gold aber nicht. Diese Trennungsmethode, zuerst von Schnaubert empfohlen, ist besonders von d'Arcet ausgebildet worden, und wird jetzt allgemein nicht blos zur Scheidung des hüttenmännisch gewonnenen güldischen Silbers sondern auch zur Gewinnung des Goldes aus Silbermünzen in eigenen grösseren Anstalten (Affinerien) mit Vortheil ausgeübt. Sie erfordert, dass die Legirung höchstens 20 p. C. Gold enthalte, weil sonst etwas Silber dabei bleibt, aber sie gestattet, dass man noch 0,1 p. C. Gold aus silber- und kupferhaltigen Legirungen mit Gewinn ausscheiden kann. Enthalten sie mehr als 5 p. C. Kupfer, so werden sie zuvörderst im Flammofen geglüht, wobei sich Kupferoxyd bildet, welches mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen wird.

Bilden die Legirungen grössere Stücke (Barren); so granulirt man sie. Sie werden dann mit $3\frac{1}{2}$ Th. englischer Schwefelsäure in Kesseln erhitzt, wobei unter Entwicklung von viel schwefliger Säure schwefelsaures Silberoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd sich bilden.

Früher bediente man sich Gefässe von Platin zum Auflösen, die indessen kostbar und schwer zu repariren sind. Jetzt wendet man Kessel von Gusseisen an. Sie sind mit bleiernen Deckeln und Sicherheitsventilen versehen, und ein Rohr leitet die schweflige Säure entweder in die Luft oder in Bleikammern, in denen sie zur Fabrikation der Schwefelsäure dient. Hört die Gasentwicklung auf, so lässt man abkühlen, wobei das Gold zu Boden fällt, zieht die Auflösung in bleierne Kessel ab, erhitzt das Gold nochmals mit neuer Schwefelsäure, wäscht es und schmilzt es ein. Es enthält nur etwa $\frac{1}{3}$ p. C. fremde

Bestandtheile. Die Silberauflösung wird mit Wasser verdünnt, durch eingeleitete Wasserdämpfe erhitzt, durch Filzsäcke filtrirt, und durch metallisches Kupfer gefällt. Das abgewaschene Silber wird getrocknet und mit etwas Salpeter geschmolzen. Die Auflösung giebt nach dem Abdampfen in bleiernen Pfannen krystallisirten Kupfervitriol, und die Mutterlauge, welche viel freie Säure enthält, kann statt verdünnter Schwefelsäure zur Auflösung von Kupferoxyd, z. B. bei dem Ausziehen desselben aus Münzen nach dem Glühen dienen.

Pettenkofer hat bei diesem Prozess interessante Bemerkungen gemacht*). Er fand, dass für die Genauigkeit der Scheidung auch eine Minimumgrenze des Goldes vorhanden ist. Wenn z. B. Kronenthaler, die $\frac{7}{10000}$ Gold enthalten, affinirt werden, so geht die Scheidung anfangs rasch bis zu 958—960 Tausendteln Feingehalt im Golde, und selbst bei Anwendung vieler und starker Säure nicht über 970—972 Tausendtel hinaus.

Ein solches Scheidegold enthielt etwas schwefelsaures Bleioxyd, basisch schwefelsaures Eisenoxyd und Spuren von Schwefelkupfer, und, nachdem es von diesen durch Behandlung mit kohlensaurem Natron und Salpetersäure befreit worden, 97 p. C. Gold, 2,8 Silber und 0,2 Platin. Das Silber, welches regulinisch vorhanden ist, kann durch Erhitzen mit Schwefel nicht in Schwefelsilber verwandelt werden, und wenn man das Ganze mit Schwefelsäure und etwas zweifach chromsaurem Kali kocht, so löst sich unter Bildung von Chromoxyd viel Gold auf, während Silber und Platin nicht angegriffen werden.

Pettenkofer hat aber gefunden, dass dieser Rückhalt an Silber durch schmelzendes saures schwefelsaures Natron (oder Kali) entfernt werden kann. Diese wichtige Erfahrung hat zur Folge, dass man dadurch Gold, welches 3 p. C. Silber enthält, auf 998—999 Tausendtel Feingehalt bringen kann.

Das Vorkommen des Platins, bisher in Silbermünzen ganz unbekannt, ist gleichfalls von grossem Interesse. Dieses Metall ist die Ursache, dass das affinirte Gold sich nie fein und weich zeigte, wenn es nicht mit Salpeter geschmolzen wurde, der das Platin oxydirt. Bei diesem Schmelzen wird auch Gold

*) Dingler's polytechn. Journ. Bd. 104. S. 118.

oxydirt. Wenn man solche Schlacken mit Wasser auslaugt, und das rückständige graue Pulver schlämmt, so findet man darin 20 und mehr p. C. Gold, 2,5—3,5 p. C. Platin und etwas Silber *).

QUECKSILBER.

Chemisch reines Quecksilber erhält man aus dem käuflichen, welches oft Wismuth, Blei, Zink u. s. w. enthält, wenn man es mit einer Auflösung von Eisenchlorid schüttelt, abwäscht und trocknet. Oder wenn man künstlich dargestellten Zinnober mit Eisenfeile oder mit gebranntem Kalk in eisernen Retorten destillirt. Die Behandlung von unreinem Quecksilber mit kalter verdünnter Salpetersäure liefert es nicht ganz rein, noch weniger die blosse beschwerliche Destillation.

Das Quecksilber ist durch seinen tropfbarflüssigen Zustand von allen übrigen Metallen verschieden. Es wird erst bei — 40 Grad fest, wobei es weich und dehnbar erscheint. Sein spec. Gew. ist = 13,598 **) Von 0 Grad bis 100 Grad dehnt es sich um 0,018153 aus, und selbst in höheren Temperaturen ziemlich genau proportional denselben. Es gehört zu den flüchtigsten Metallen, denn schon bei 20 Grad beobachtet man Dampfbildung, aber erst bei 360 Grad siedet es und verwandelt sich in Gas, dessen spec. Gew. = 6,9 — 7,0 ist.

An der Luft ist es unveränderlich; bis fast zum Sieden erhitzt, oxydirt es sich jedoch langsam, während das so entstandene Oxyd bei höherer Temperatur sich wieder zersetzt.

Es wird von Salpetersäure, Königswasser, und von kochender concentrirter Schwefelsäure aufgelöst.

Das Aequivalent des Quecksilbers wiegt 1250,0, und wird mit Hg bezeichnet.

Es hat zwei Oxyde: Quecksilberoxydul, aus 2 At. Quecksilber und 1 At. Sauerstoff bestehend, $\dot{Hg}$, ein schwarzes Pulver, durch Zersetzung eines Quecksilberoxydulsalzes mittelst Kali zu erhalten, leicht reducirbar; und Quecksilber-

---

*) Ueber die Affiniranstalt in Frankfurt am Main s. Redtel in der Berg- und hüttenm. Ztg. 1847. S. 817.

**) Die Dichtigkeit des Wassers bei 4 Grad = 1 gesetzt.

oxyd, aus je 1 At. bestehend, $\dot{Hg}$, eine rothe krystallinische Masse, durch Erhitzen von Quecksilber an der Luft, oder von basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd, oder im feinzertheilten Zustande als gelbes Pulver aus Quecksilberoxydauflösungen durch Kali darstellbar. Giebt beim Erhitzen $7\frac{1}{3}$ p. C. Sauerstoff. Beide Oxyde sind Salzbasen. Unter den Oxydulsalzen ist das Quecksilberchlorür (Kalomel) durch seine Unlöslichkeit ausgezeichnet. Es findet sich als Mineral, wiewohl selten, und heisst Quecksilberhornerz. Das Chlorid dagegen ist in Wasser auflöslich.

Schwefelquecksilber. Die dem Oxyde proportionale Schwefelungsstufe, $\acute{Hg}$, ist der Zinnober, das wichtigste Quecksilbererz, als rothe Farbe bekannt, und künstlich durch Erhitzen von Quecksilber mit Schwefel und Sublimation zu erhalten. Im amorphen Zustande, z. B. aus Quecksilberoxydsalzen durch Schwefelwasserstoff gefällt, ist die Verbindung schwarz.

Der Zinnober krystallisirt in Rhomboedern; in der Hitze verflüchtigt er sich, ohne zu schmelzen; beim Zutritt der Luft bilden sich schweflige Säure und metallisches Quecksilber. Mit Eisenfeile destillirt, giebt er Quecksilber und Schwefeleisen, mit gebranntem Kalk, Quecksilber, Schwefelnatrium und schwefelsauren Kalk.

In Idria stellt man Zinnober im Grossen dar, indem man 42 Pfd. Quecksilber und 8 Pfd. Schwefel in geriefte Fässer bringt, welche man 2—3 Stunden sich um ihre Axe drehen lässt. Dabei verbinden sie sich zu amorphem schwarzem Schwefelquecksilber. 100 Pfd. desselben werden dann in einem gusseisernen Kolben mit Helm sublimirt. Bei einer bestimmten Temperatur erfolgt plötzlich unter schwacher Detonation die Umwandlung in Zinnober, worauf man den eisernen Helm mit einem irdenen vertauscht, und die Sublimation dann bis zu Ende führt. Er kommt theils als Stückzinnober, theils zwischen Mühlsteinen gemahlen und geschlämmt, mit etwas Kalilauge gekocht und ausgewaschen (um freien Schwefel zu entfernen) in den Handel.

Quecksilbererze.

Das Quecksilber findet sich nur an wenigen Punkten in

grösserer Masse, so dass ein Bergbau und die Gewinnung stattfinden können. (Idria, Rheinbayern, Almaden in Spanien, Huancavelica in Peru, Mexico, China, Japan.)

Fast das einzige Erz ist der Zinnober, der aber gewöhnlich mit Kalkstein, Sandstein oder schwarzen Schiefern innig gemengt ist. Danach führt er verschiedene Namen: Stahlerze, Lebererze, Korallenerz, Ziegelerz; deren Quecksilbergehalt von 10—60 p.C. variirt, während der reine Zinnober 86,2 p.C. Metall enthält.

Gediegen Quecksilber ist wahrscheinlich eine sekundäre Bildung aus Zinnober, die diesen fast überall begleitet.

Ausserdem findet sich Quecksilber: im Quecksilberhornerz (Chlorür); im Amalgam (Silberamalgam), welches in zwei Verbindungen $AgHg^2$ und $AgHg^3$ vorzukommen scheint, so wie man auch unter dem Platin aus Südamerika $(Au, Ag)^2Hg^5$ gefunden hat; im Selenquecksilber und Selenquecksilberblei; in einigen Fahlerzen.

Gewinnung des Quecksilbers.

Die Darstellung des Quecksilbers aus Zinnober beruht entweder darauf, dass man ihn in eigenen Oefen röstet oder in Retorten mit Kalk oder Eisen destillirt.

1. Darstellung des Quecksilbers zu Almaden in Spanien. Hier wird in Europa bei weitem die grösste Menge Quecksilber gewonnen. Der Zinnober kommt mit Quarz und Kalkspath in Thonschiefer vor, der in der Nähe der Gänge oft ganz davon durchdrungen ist.

Die Oefen stehen zu je zweien mit der Rückwand an einander. Es sind runde Schachtöfen, zur Seite mit dem sogenannten Aludelplan versehen, d. h. einer gemauerten doppelt geneigten schiefen Ebene, deren höchster Punkt auf der einen Seite im Niveau der Abzugkanäle der Oefen liegt, auf der anderen mit Rauchfängen in Verbindung steht. Die Erze werden auf einen gemauerten Rost der Oefen gestürtzt, unter welchem sich die Feuerung befindet. Der Schacht ist durch ein Gewölbe geschlossen. Aus ihm treten die Quecksilberdämpfe in zwei länglich viereckige nach aussen sich erweiternde Räume, und gelangen aus diesen in zwei Reihen von Aludeln, d. h. birnförmigen thönernen Vorlagen, jede mit

einer weiteren und engeren Oeffnung versehen, die man abwechselnd in einander schiebt und die Fugen mit Lehm verstreicht. Da wo sie am tiefsten liegen, fliesst das condensirte Quecksilber durch einen Spalt in eine Rinne und aus dieser in steinerne Reservoirs. An ihrem Ende stossen sie an Rauchfänge, in denen sich noch Dampf verdichtet. Das Erhitzen dauert etwa 18 Stunden; dann lässt man den Ofen abkühlen und nimmt am vierten Tage die Aludeln auseinander, um das Quecksilber auszugiessen.

Das Metall ist durch kohlige Theile verunreinigt. Man lässt es daher auf einer flach geneigten Platte herunterfliessen und bringt es in Quantitäten von ½ Ctr. in Schläuchen in den Handel.

Die Gruben zu Almaden und Almadenejos lieferten im J. 1827 22000 Ctr. Quecksilber *).

2. Quecksilbergewinnung zu Idria. Früher, zum Theil auch noch jetzt, hatte man grosse viereckige Schachtöfen, in denen die Erze auf Thonschüsseln, die über durchbrochenen Gewölben standen, unmittelbar von der Flamme getroffen wurden. Der Ofen bestand aus zwei oder drei Etagen, war aber bis auf seitliche Oeffnungen ganz geschlossen. Durch diese traten die Gase und Dämpfe in mehrere Kammern, die durch Zwischenwände getrennt waren, und durch abwechselnd oben und unten angebrachte Oeffnungen in denselben mit einander communicirten, während zuletzt das nicht Verdichtete aus einer Esse ausströmte. Die Oefen, in denen Schliche gebrannt wurden, fassten in drei Etagen 1800 Schüsseln, und jede derselben 40 Pfund. Man brachte bei einem Brande in einem Doppelofen 85—90 Ctr. Quecksilber, d. h. 6—7 p.C. des Erzschlichs aus. Diese Oefen hatten einen nicht unbeträchtlichen Quecksilberverlust zur Folge.

Man hat deshalb in neuerer Zeit die von Alberti construirten Flammöfen eingeführt. In ihnen kommt das Erz auf einen aus feuerfesten Ziegeln gebildeten flachen Heerd, wo es in drei Abtheilungen vertheilt wird. Die Ladung besteht aus 50 Ctrn. in Stücken von 2—3 Kubikzoll, und gelangt durch eine Oeffnung im Gewölbe auf den Heerd, und zwar zunächst auf die hinterste vom Feuer entfernte dritte Abtheilung, von

*) Le Play in den Ann. des Mines, III. Sér. T. V. p. 196.

da später auf die zweite und erste, wo sie drei Stunden bleibt und inzwischen nur einmal umgeschaufelt wird. Für Erzschliche sind jedoch 4 Stunden erforderlich. Alsdann stürzt man sie in die zwischen Heerd und Feuerraum mündende Brandgasse. Gleichzeitig wird eine neue Ladung auf den Heerd gebracht, so dass immer drei Parthien in Arbeit sind. Die Flamme, die Dämpfe und Gase treten durch einen Fuchs in eine Vorkammer, aus dieser in zwei nach aussen geneigte Röhren, welche in grosse Kammern münden, die zwei Etagen über einander bilden. Die obere steht durch eine der ersteren parallele Röhre mit der Esse in Verbindung, die durch Wände so abgetheilt ist, dass Gas und Dampf erst einen bedeutenden Weg zurücklegen müssen, ehe sie an die Luft treten.

In einem solchen Ofen, deren je 2 neben einander stehen, können täglich 133 Ctr. Erz und 100 Ctr. Schlich verarbeitet werden. Bei einem mittleren Gehalt von $\frac{3}{4}$—1 Pfd. Quecksilber im Ctr. beträgt der Metallverlust 5—10 p. C. Das meiste Quecksilber verdichtet sich in den Röhren, die durch fliessendes Wasser gekühlt werden. Es ist mit Russ etc. gemengt und heisst die Stuppe; dieselbe wird auf Schüsseln getrocknet und dann auf einer hölzernen geneigten Bühne zerrieben, wobei das Metall abfliesst. Die Rückstände, die noch 50—60 p. C. enthalten, werden auf Schüsseln in die erste Kammer gestellt, wo sie während des Brennens ihren Quecksilbergehalt verlieren.

Die jährliche Produktion beträgt 2500—3000 Ctr., wovon etwa $\frac{1}{3}$ als Zinnober in den Handel kommt *).

In Rheinbayern werden die Erze von Ober-Moschel (Landsberg, Potzberg, Stahlberg) in gusseisernen Destillationsgefässen, welche die Kolbenform der bei der Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure üblichen haben, in einem Galeerenofen erhitzt, indem man Kalkstein zusetzt, im Fall sie ihn nicht schon enthalten. Jedes Gefäss wird mit $\frac{1}{2}$ Ctr. beschickt und mit einer Wasser enthaltenden irdenen Vorlage versehen. Das Quecksilber trocknet man, reibt es mit pulverigem gebranntem Kalk und destillirt die Rückstände für sich. Es werden hier jährlich 400—550 Ctr. Quecksilber gewonnen.

*) Schrötter, die Chemie nach ihrem gegenwärtigen Zustande. Wien 1849. II. 294.

Zu **Horzowitz** in Böhmen bringt man den Zinnober, mit Eisenhammerschlag gemengt, unter gusseiserne Glocken, welche unten durch Wasser abgesperrt sind, und deren 5—6 in einem Ofen durch Steinkohlenfeuer erhitzt werden.

ZINN.

Chemisch reines Zinn wird durch Reduktion von Zinnoxyd im Kohlentiegel erhalten. Das im Grossen dargestellte Metall ist von sehr verschiedener Reinheit; am reinsten ist das Malacca-, das Banca- und das englische Zinn, viel unreiner das deutsche.

Mulder fand in dem Bancazinn:

Zinn	99,961
Eisen	0,019
Blei	0,014
Kupfer	0,006
	100.

Berthier fand in drei Sorten englischen Blockzinns verschiedener Qualität:

	1.	2.	3.
Zinn	99,76	98,64	95,0
Eisen	Spur	Spur	—
Blei	—	0,20	1,5
Kupfer	0,24	1,16	3,0
	100.	100.	99,5

Derselbe untersuchte ferner mehrere Zinnsorten von Piriac (Dept. Loire-Inférieure), nämlich: 1. reinstes, im Anfang des Schmelzens ausgeflossen; 2. durch Verschmelzen der im Flammofen gefallenen Zinnschlacken über einem Schachtofen; 3. Krätzzinn aus Rückständen.

	1.	2.	3.
Zinn	99,5	97,0	95,0
Eisen	Spur	2,8	1,2
Blei	0,2	—	3,0
	99,7	99,8	99,2

Kersten hat folgende Sorten analysirt: 1. Abgangszinn von Altenberg in Sachsen; 2. desgl. raffinirtes; 3. peruanisches; 4. desgl. raffinirtes.

	1.	2.	3.	4.
Eisen, mit Spuren von Mangen	0,11	0,00	0,02	0,07
Wismuth, mit Sp. von Cu, W, Sb, As	1,90	1,40	—	—
Antimon, mit Spuren von Kupfer	—	—	3,75	2,34
Blei	—	—	2,76	1,93

Nr. 3. und 4. sind aber vielleicht künstliche Legirungen.

Reines Zinn hat eine fast silberweisse Farbe und ist starkglänzend. Beimengungen anderer Metalle, besonders von Blei, Eisen, Kupfer verändern jene ins Bläuliche und Graue. Es ist ziemlich weich; Blei macht es weicher, Eisen, Antimon, Arsenik, Kupfer machen es härter; während Wolfram und Molybdän nach Berthier weder Glanz noch Festigkeit vermindern sollen. Seine Geschmeidigkeit ist ziemlich gross, da man es zu Blättchen (Zinnfolie) von $\frac{1}{800}$ Zoll Dicke schlagen kann. Alle spröden Metalle, wie Arsenik, Antimon etc., vermindern die Geschmeidigkeit. Auf der Zerreissungsfläche zeigt es lange Sehnen und Spitzen, während unreines Zinn kürzer abbricht, mehr faserig erscheint, selbst einen körnigen Bruch hat. Sein spec. Gew. ist = 7,28 — 7,29. Beim Biegen giebt es einen eigenen Ton (es schreit), wobei die Stelle sich erhitzt; durch öfteres Umschmelzen oder Walzen verliert es diese von seiner krystallinischen Beschaffenheit herrührende Eigenschaft.

Das Zinn gehört zu den leichtflüssigsten Metallen, denn es schmilzt schon bei 228 — 230°. Bei langsamem Abkühlen kann man es in Krystallen erhalten, von denen noch nicht genau ermittelt ist, ob sie viergliedrig, regulär oder rhomboedrisch sind. Geschmolzenes Zinn muss für Gusswaaren weder zu heiss noch zu kalt in die Formen gegossen werden, wenn es möglichst fest und glänzend bleiben soll. Sehr heiss in kalte Formen ausgegossen, wird es rothbrüchig, während das bis zu einer matten Oberfläche abgekühlte sich nach dem Ausgiessen kaltbrüchig erweist. In der Weissglühhitze ist es flüchtig. Beim Schmelzen an der Luft überzieht es sich mit grauem Zinnoxyd (Zinnasche) und verbrennt in stärkerer Hitze.

Es löst sich in den Mineralsäuren auf, nur nicht in Salpetersäure, von der es heftig angegriffen und in Oxyd verwandelt wird, welches in der Säure unauflöslich ist. Aber selbst schwache (organische) Säuren greifen es beim Zutritt der Luft an und lösen etwas Zinn auf, was gleichfalls durch gewisse

Salze (Alaun, Salmiak, Weinstein) geschieht. Selbst Alkalien und alkalische Salze lösen Zinn auf, weil sich dabei Zinnoxyd bildet, welches als Säure sich mit starken Basen verbindet.

Das Aequiv. des Zinns wiegt 735,3, und wird mit Sn bezeichnet.

Das Zinn hat drei Oxyde: Oxydul, Sesquioxydul und Oxyd.

Zinnoxydul, 1 At. Zinn und 1 At. Sauerstoff, $\dot{Sn}$, ist ein schwarzes Pulver, welches durch Erhitzen von Zinnchlorür mit kohlensaurem Natron und etwas Wasser erhalten wird.

Zinnsesquioxydul, $\ddot{Sn}$, bildet sich beim Digeriren der Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes mit Zinnchlorür bei 50—60 Grad als gelblichweisser Niederschlag.

Zinnoxyd, 1 At. Zinn und 2 At. Sauerstoff, $\ddot{Sn}$, kommt als Zinnstein vor, entsteht beim Erhitzen des Zinns an der Luft (Zinnasche), beim Digeriren von Zinn mit Salpetersäure und durch Fällung von Zinnchlorid mit Ammoniak. Da es mit den Basen zum Theil krystallisirende Salze bildet, so heisst es richtiger Zinnsäure.

Dieser Körper war es, an welchem Berzelius zuerst eine Isomerie nachwies, da er je nach seiner Darstellung wesentlich andere Eigenschaften besitzt. Das aus Zinnchlorid durch Ammoniak gefällte Oxyd, welches man a Zinnoxyd oder Zinnsäure nennt, ist auflöslich in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, wird durch Säuren nicht gefällt, und Weinsteinsäure verhindert seine Fällung durch Ammoniak. Das aus Zinn durch Salpetersäure erhaltene b Zinnoxyd oder Metazinnsäure ist dagegen unauflöslich in Salpetersäure, wird nach dem Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure erst durch Wasserzusatz aufgelöst, wird aus dieser Auflösung durch Schwefelsäure gefällt, Weinsteinsäure verhindert nicht seine Fällung durch Ammoniak. Werden die Auflösungen beider Modifikationen in Chlorwasserstoffsäure gekocht, so fällt jede mit unveränderter Beschaffenheit nieder. Beide sind in Alkalien auflöslich. Die Zinnsäure verwandelt sich schon durch langes Stehen, schneller durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure, durch Trocknen und Erhitzen in Metazinnsäure, diese aber nur durch Schmelzen mit Alkalien in jene.

Nach dem Glühen sind sie in Säuren fast unlöslich, gleich-

wie der Zinnstein, und werden nur durch Glühen mit Alkali in Zinnsäure verwandelt, was eine dritte Modifikation begründet.

Schwefelzinn. Das dem Oxydul entsprechende Sulfuret Śn ist bleigrau, und entsteht beim Zusammenschmelzen von Zinn und Schwefel. Das dem Oxyde proportionale Sulfid S̈n (Musivgold) erscheint im krystallinischen Zustande in goldgelben Schuppen; es wird aus seinen Bestandtheilen mit Zusatz von Salmiak (und Quecksilber) durch gelindes Erhitzen dargestellt.

Zinnerze.

Das einzige Zinnerz ist der Zinnstein, ein mehr oder minder reines Zinnoxyd, in viergliedrigen meist Zwillingskrystallen vorkommend. Es findet sich in Granit und granitischen Gesteinen, in Gneis, Porphyr, auf Gängen im Thonschiefer, aber nur in einigen Gegenden in grösserer Menge (Erzgebirge, Cornwall). Seine Begleiter sind Quarz, Glimmer, Flussspath, Wolfram, Kiese, Bleiglanz und Blende. Der von seiner ursprünglichen Lagerstätte entfernte Zinnstein findet sich im Schuttland, im Sande der Flüsse als abgerundete Geschiebe (Seifenzinn, Holzzinn), wie z. B. in Cornwall, auf Malacca, Banca etc. Zinngehalt im reinsten Zustande = 78,62 p. C.

Ausserdem findet sich Zinn nur in äusserst wenigen Mineralien, am meisten noch als Schwefelmetall im Zinnkies, $\acute{G}u^2$ S̈n + (Fe, Zn)^2 S̈n; Spuren in manchen Olivinen, einigen Mineralwässern und den Absätzen derselben.

Verschmelzen des Zinnsteins.

Die Aufbereitung des Zinnsteins, welche durch Zerschlagen, Nasspochen, auf Stoss- und Kehrheerden geschieht, liefert niemals einen reinen Schlich, weil ihm ein grosser Theil der schweren metallischen Begleiter, des Wolframs, der Kiese etc. beigemengt bleiben. Da das reducirte Zinn Bestandtheile derselben aufnimmt, so wird es immer unrein ausfallen, um so mehr, je ärmer die Erze sind. Nur bei dem Zinnerz der Seifenwerke, welches man durch Waschen gewinnt, hat die Natur den mechanischen Scheidungsprozess vollkommen ausgeführt, daher das Zinn, welches aus diesem Erz dargestellt wird,

(ein grosser Theil des ostindischen und ein Theil des englischen) sich durch besondere Reinheit auszeichnet.

Verschmelzen des Zinnsteins zu Altenberg im Erzgebirge. Der Zinnstein kommt hier als Gemengtheil eines eigenthümlichen jüngeren Granits vor, der eine Art Lager (Stockwerk) im älteren Granit bildet. Seine Begleiter sind die schon angeführten Mineralien.

Nach der mechanischen Aufbereitung der Graupen und Zwitter (so heisst der Zinnstein) wird der Erzschlich geröstet, um Schwefel und Arsenik der beigemengten Kiese zu entfernen, und ihr Eisen in Oxyd zu verwandeln, welches sich bei dem späteren Schlämmen und Waschen leichter trennen lässt. Das Rösten geschieht in Flammöfen, welche mit einem langen horizontalen Giftfang versehen sind, um die arsenige Säure zu verdichten. Nach dem Rösten nennt man das Erz Zinnkies. Es wird nun von neuem verwaschen und geschlämmt, und heisst dann Zinnerz. Es ist freilich noch nicht rein, enthält unzersetzte Kiestheile, arseniksaures Eisenoxyd, Wolfram u. s. w., und muss beim Schmelzen wenigstens 50 p. C. Zinn geben.

Das Schmelzen geschieht in Krummöfen (Halbhohöfen) von etwa 8 Fuss Höhe, deren viereckiger Schacht und Sohle aus Granit bestehen. Der Sohlstein ist vertieft mit einer Neigung nach vorn. Die Form liegt etwa 4 Zoll über jenem. Vor dem Ofen befindet sich ein viereckiger Vorheerd aus Granit, der mit Gestübemasse ausgeschlagen ist. Aus diesem führt eine Stichöffnung zu einem unmittelbar davor liegenden eisernen Kessel (Vortiegel).

Die Beschickung besteht aus 18 Ctr. Erz, $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{4}$ Ctr. Gekrätz, $\frac{3}{4}$ — 1 Ctr. verwaschenen Schmelzrückständen (Nachsätzel), denen 65 p. C. Zinnrohschlacken zugefügt werden. Sie wird mit den Kohlen abwechselnd aufgegeben, und in etwa 12 — 16 Stunden verschmolzen. Die Reduktion des Zinnoxyds erfolgt durch die brennbaren Gase im Ofen sehr leicht, und das reducirte Metall fliesst aus dem Vorheerd fortdauernd in den Vortiegel, wobei man die reiche Metallkörner enthaltende Schlacke, welche mit in den ersteren gelangt, später wieder aufgiebt, die ärmere mit Wasser begiesst und zerschlägt. In dem Vortiegel befindet sich das Zinn unter einer Decke von

Kohlenpulver. Es wird, wenn es nicht mehr zu heiss ist, mit Kellen auf geschliffene Kupferplatten von 4 Fuss Länge und 2 Fuss Breite ausgegossen, und kommt in Form der dünnen 10—11 Pfd. schweren aufgerollten Platten in den Handel. Man gewinnt so etwa 6½ Ctr. Zinn, welches die beste Sorte darstellt.

Dann folgt das Schmelzen der reicheren Schlacken bei stärkerem Winde; hierdurch fällt ein unreineres Zinn, welches Eisen, Arsenik, Kupfer, Wismuth etc. enthält. Es wird deshalb einer besonderen Arbeit unterworfen, die man das *Pauschen* nennt, und die eine Saigerung ist, darauf sich gründend, dass das unreine Zinn in leichtflüssiges reineres, welches ausfliesst, und in eine strengflüssige Legirung, welche zurückbleibt, zerfällt. Der *Pauschheerd* ist eine vom Lehm oder einer Gusseisenplatte gebildete nach der Mitte und nach vorn geneigte Heerdsohle, welche erwärmt, und mit glühenden Kohlen beschüttet wird. Indem man das unreine Zinn auf die höheren Stellen bringt, fliesst das reinere durch die Kohlen hindurch in einen Stichheerd, aus dem es ausgeschöpft und nöthigenfalls nochmals gesaigert, dann aber gleichfalls in Platten gegossen wird. Auf dem Heerde bleibt nun eine halbgeflossene Legirung von Zinn mit Eisen u. s. w. in Körnern zurück, welche man zusammenkehrt, und mit einem Hammer beklopft, wobei sie noch Zinn giebt. Hierauf kommen diese *Dörner* zum Schlackenschmelzen.

Aus flüssigem unreinem Zinn scheidet sich häufig eine Legirung von Zinn und Eisen aus, welche im Vorheerd zusammengesinterte Massen, sogenannte *Härtlinge* bildet. Obgleich ihr Zinngehalt schwer zu gewinnen ist, so ist doch dann das übrige Zinn reiner.

Die *Zinnschlacken*, entstanden aus der Kieselsäure, den Erden und dem Eisenoxydul der Beschickung, sind grau- oder braunschwarz, mehr oder minder vollkommen geflossen, enthalten aber stets ziemlich viel Zinn, theils metallisch, theils als Oxyd. Sie werden deshalb über niedrigen (4½ Fuss hohen) Krummöfen verschmolzen, das *Schlackentreiben*, und geben ausser einem verhältnissmässig reinen Zinn veränderte Schlacken, welche nass gepocht, verwaschen, und dann mit

Dörnern, Härtlingen, Gekrätz und allerlei Abfällen zu einem unreinen Zinn verschmolzen werden.

Die chemische Zusammensetzung der Zinnhüttenprodukte ist vorzüglich von Berthier und Lampadius untersucht worden.

1. Dörner von Altenberg; und 2. Härtlinge von dort nach Berthier:

	1.	2.
Zinn	69,4	31,4
Eisen	25,3	62,6
Wolfram	1,0	1,6
Kohle und Schlacke	4,3	2,4
	100.	98,0

Jene waren = $Fe^3 Sn^4$, diese etwa = $Fe^4 Sn$.

1. Zinnschlacken vom Schmelzen des Erzes, schwarz, magnetisch, Zinnkörner enthaltend; 2. Schlacken vom Schlakkentreiben, dunkelbraun, mit kleinen Zinnkörnchen; beide von Altenberg; nach Berthier; 3. Schlacke vom Schmelzen des Erzes, von Johann-Georgenstadt, bei schlechtem Schmelzgang gefallen, nach Lampadius. Wurde vor der Analyse mechanisch und durch Quecksilber vom Zinn befreit.

	1.	2.		3.
Kieselsäure	16,0	27,5		5,81
Eisenoxydul	41,5	48,2		39,51
Manganoxydul	1,7	1,5		1,34
Zinnoxydul	32,0	6,3	Oxyd	12,13
Wolframoxyd	1,0	3,0		—
Kalkerde	3,7	3,4		—
Talkerde	1,7	1,6		—
Thonerde	2,4	8,5		18,14
	100.	100.	Zinn	21,20
				98,13

Verschmelzen des Zinnsteins in Cornwall. 1) Darstellung des Bergzinns (mine-tin) d. h. aus bergmännisch gewonnenem Zinnstein. Das Erz wird gepocht, gewaschen und in Flammöfen geröstet, was in ähnlicher Weise wie zu Altenberg geschieht, und wobei die arsenige Säure gleichfalls in Giftfängen gesammelt wird. Da oft viel Kupferkies beigemengt ist, so lässt man die Masse einige Tage an der

Luft liegen, und laugt sie dann mit Wasser aus, worauf man das Kupfer der Lauge durch Eisen niederschlägt. Alsdann wird der Erzschlich nochmals gewaschen, wodurch sein Metallgehalt auf 50 — 75 p. C. sich erhöht.

Das Schmelzen geschieht in Flammöfen bei Steinkohlenfeuerung. Die Beschickung besteht aus dem Erzschlich, aus Steinkohlenklein, und als Flussmitteln aus etwas Kalkstein und Flussspath. Durch lebhaftes Feuer bringt man sie bald zum Schmelzen, rührt sie gut durch, zieht die Schlacken mehrfach ab, und wirft noch etwas Kohlen auf. Hierauf lässt man das Zinn ausfliessen, und giesst es in Blöcke. Die Schlacken von einer Anzahl Schmelzungen, welche im Vortiegel das Metall bedecken, werden für sich verschmolzen, die vom Heerde dagegen gepocht, gewaschen, und der Beschickung hinzugefügt.

Das Zinn wird auf dem Heerde eines anderen Flammofens in grossen Quantitäten umgeschmolzen oder vielmehr gesaigert, wobei das reinere Metall in einen eisernen Kessel fliesst, auf dem Heerde aber eine eisenreiche Legirung, die wenig Zinn enthält, zurückbleibt. Alsdann wird es raffinirt, indem man das in dem Kessel enthaltene flüssige Metall mit frischen Holzstangen umrührt, das Schäumen, weil dabei eine lebhafte Gasentwicklung entsteht, wobei fremde Metalloxyde nebst etwas Zinnoxyd einen Schaum an der Oberfläche bilden, den man entfernt, worauf das reine Zinn ausgeschöpft wird. Auf dem Boden bleibt ein unreineres, welches nochmals gesaigert wird. Auf diese Art erhält man das Blockzinn, welches, namentlich in den zuerst ausgeschöpften oberen Theilen, sehr rein ist.

2. Darstellung des Seifenzinns (stream-tin). Hierzu dient das Zinnerz der Seifenwerke, welches hauptsächlich nur Eisenoxyd enthält. Das gepochte und gewaschene Erz schmilzt man in 15 Fuss hohen Schachtöfen mit Holzkohlen (neuerlich auch in Flammöfen mit Steinkohlen), die den Kupolöfen ähnlich sind, einen mit Ziegeln gefutterten eisernen Schacht, einen Vorheerd und 2 Vortiegel haben. Das ausfliessende Metall, welches in letzteren zu oberst sich sammelt, ist das reinste, das untere wird nochmals in den Ofen gegeben. Jenes schäumt man ebenso wie das Bergzinn, und giesst es in Blöcke von

120 — 130 Pfd., oder man lässt die erhitzten Stücke aus der Höhe herabfallen, wodurch das Körnerzinn (grain-tin) entsteht.

Nach Berthier enthielten die Rückstände vom Umschmelzen des Rohzinns zu St. Austle in Cornwall, welche grau, metallisch, wie Roheisen aussehen und sehr spröde sind:

Eisen	55,6
Kobalt	4,0
Zinn	36,2
Arsenik	4,2
	100.

Derselbe fand eine Zinnschlacke von demselben Orte, welche beim Schmelzen im Schachtofen gefallen, und aufgebläht, schwarzgrau von Farbe war, zusammengesetzt aus:

Kieselsäure	34,4
Zinnoxydul	27,4
Eisenoxydul	17,6
Manganoxydul	3,6
Wolframoxyd	2,0
Kalkerde	1,2
Talkerde	2,4
Thonerde	10,0
	98,6

ANTIMON.

Dieses Metall kommt theils regulinisch als Regulus Antimonii, theils als Schwefelantimon (Antimonium crudum) in den Handel. Jenes ist indessen selten rein, sondern enthält fast immer Eisen und etwas Arsenik. Man kann es reinigen, indem man es mit $\frac{1}{16}$ Schwefelantimon, und dann mehrfach mit kohlensaurem Natron umschmilzt. Chemisch rein gewinnt man es durch Glühen von Brechweinstein in verschlossenen Tiegeln, Zusatz von Salpeter in kleinen Portionen, um die Kohle fortzubrennen, Uebergiessen des Pulvers mit Wasser und Einschmelzen mit wenig Salpeter. Oder indem man künstlich bereitetes Schwefelantimon durch Wasserstoffgas reducirt.

Antimon hat eine silberweisse Farbe, starken Glanz, ist

stets sehr grobblättrig, deutlich krystallinisch, und krystallisirt in Rhomboedern (ist mit Arsenik, Wismuth und Tellur isomorph). Es ist sehr spröde, hat ein spec. Gew. = 6,8, schmilzt sehr leicht, schon bei 425°, kommt in starker Hitze ins Kochen und verflüchtigt sich. Beim Zutritt der Luft erhitzt, entwickelt es weisse Dämpfe von Antimonoxyd. Es wird von den meisten Säuren aufgelöst; Salpetersäure oxydirt es, aber das Oxyd ist in der Säure fast unauflöslich.

Das Aequiv. des Antimons wiegt 1612,9 und wird mit Sb bezeichnet.

Es hat zwei Oxyde: 1. Antimonige Säure, $\overset{\cdots}{Sb}$, früher Antimonoxyd genannt, natürlich als Antimonblüthe oder Weissspiessglanzerz, wird durch Oxydation des Metalls (Erhitzen unter einer Muffel), oder mittelst Salpetersäure, oder durch Digestion des basischen Antimonchlorids mit kohlensaurem Natron erhalten. Sie ist dimorph und in beiden Formen isomorph mit arseniger Säure, schmilzt leicht und verflüchtigt sich. 2. Antimonsäure, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Sb}$, wird durch Auflösen von Antimon in Königswasser und Abdampfen mit Zusatz von Salpetersäure, oder dadurch erhalten, dass man Antimon mit 4 — 6 Th. Salpeter schmilzt, durch Wasser antimonsaures Kali auszieht, und dies mit Salpetersäure digerirt. Das abgeschiedene weisse Hydrat wird erhitzt. Gelbes Pulver, in Säuren wenig löslich; giebt beim Glühen Sauerstoff und verwandelt sich in die folgende Verbindung. 3. Antimonsaures Antimonoxyd, $\overset{\cdots}{Sb}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Sb}$, durch Glühen von Antimonsäure oder von Antimon oder Schwefelantimon darstellbar (indem Antimonoxyd sich höher oxydirt), findet sich auch als Antimonocker, ist ein weisses Pulver, und wurde früher für eine eigene Oxydationsstufe gehalten und antimonige Säure genannt.

Schwefelantimon. Der antimonigen Säure entspricht das graue Schwefelantimon, $\overset{'''}{Sb}$, welches als Grauspiessglanzerz das Hauptmaterial für die Gewinnung des Metalls und seiner Verbindungen ist, und ausserdem einen Bestandtheil vieler anderen Erze ausmacht. Es krystallisirt im zweigliedrigen System, kann künstlich direkt erhalten werden, ist grau, strahligkrystallinisch, spröde, leichtflüssig, wird beim Erhitzen an der Luft oxydirt, wobei antimonige und schwef-

lige Säure fortgehen, und kann im amorphen Zustande durch Fällung einer Antimonauflösung mittelst Schwefelwasserstoffgas als orangefarbiger Niederschlag erhalten werden, der beim Schmelzen grau und krystallinisch wird. Es ist in Alkalien und Schwefelalkalien auflöslich. Das der Antimonsäure proportionale Sulfid, $\overset{'''''}{Sb}$, kennt man nur als orangefarbigen Niederschlag (Goldschwefel), den Säuren in löslichen Sulfantimoniaten (seinen Verbindungen mit basischen Schwefelmetallen) hervorbringen.

Antimonerze.

Antimonglanz (Grauspiessglanzerz), $\overset{'''}{Sb}$, = 72,8 Antimon und 27,2 Schwefel, ist eigentlich das einzige Erz, welches benützt wird. Es findet sich auf Gängen und Lagern im Schiefergebirge, im Gneis etc., gewöhnlich begleitet von anderen Antimon enthaltenden Verbindungen, so wie von Quarz, Kalkspath, Schwerspath u. s. w.

Antimonblüthe und Antimonocker (s. oben) sind sekundäre Bildungen. Gediegen Antimon, Arsenikantimon, Rothspiessglanzerz, $\ddot{S}b\,\overset{'''}{S}b^2$, kommen seltener vor. Ausserdem sind folgende Erze reich an Antimon: die Schwefelantimonbleiverbindungen, nämlich Zinckenit $\acute{P}b\,\overset{'''}{S}b$, Plagionit $\acute{P}b^4\,\overset{'''}{S}b^3$, Jamesonit $\acute{P}b^3\,\overset{'''}{S}b^2$, Boulangerit $\acute{P}b^3\,\overset{'''}{S}b$, Heteromorphit (Federerz) $\acute{P}b^2\,\overset{'''}{S}b$, Geokronit $\acute{P}b^5\,\overset{'''}{S}b$; so wie ferner: Berthierit, Kupferantimonglanz, Bournonit, die Fahlerze, viele Silbererze, Antimonnickel, Antimonnickelglanz u. s. w.

Das Ausschmelzen des Schwefelantimons.

Es ist dies ein sehr einfacher Prozess, der die Trennung des reinen Erzes von den beigemengten Gebirgs- und Gangarten bezweckt, und der darauf beruht, dass das Schwefelantimon bei einer Temperatur schmilzt, bei welcher nichts von jenen flüssig wird. An den verschiedenen Orten bedient man sich verschiedener Vorrichtungen hierzu.

Zu Wolfsberg am Harz werden die fast reinen Erze für sich ausgehalten, die übrigen aufbereitet. Man bringt sie dann in Tiegel, welche im Boden Löcher haben, und auf kleineren Tiegeln stehen, um welche man heisse Asche schüttet.

Eine ganze Reihe solcher Gefässe wird auf beiden Seiten mit einer niedrigen Mauer aus losen Steinen umgeben, die Zwischenräume für den Luftzug haben. Die mit Erz gefüllten Tiegel werden bedeckt, und durch glühende Kohlen, mit denen sie umschüttet werden, zum Glühen erhitzt, wobei das Schwefelantimon in die untergestellten Tiegel fliesst. Schliche schmilzt man in einem Flammofen, auf dessen Heerd die Tiegel stehen, oder unmittelbar auf jenem, der dann eine Neigung zum Abfliessen des Produkts hat. Aehnlich verfährt man in Ungarn, wo die untergesetzten Gefässe in die Erde gegraben werden. In Frankreich hat man das Erz in konischen Töpfen in Flammöfen erhitzt.

An andern Orten, z. B. im Dept. der Ardêche in Frankreich, füllt man das Erz in irdene Röhren, welche nach vorn geneigt sind, und in einem Flammofen liegen. Jede fasst etwa 500 Pfd., und wird von 3 zu 3 Stunden neu besetzt. Das Schwefelantimon fliesst in eiserne mit Lehm ausgestrichene Tiegel, und erstarrt darin zu Kuchen von 85 Pfd.

Auf der Linzer Hütte am Rhein wird das Erz direkt auf dem Heerd eines Flammofens ausgeschmolzen.

Das Produkt kommt als Antimonium crudum sofort in den Handel, oder dient zur Darstellung des Metalls, des Regulus Antimonii. Es ist stets mit Schwefeleisen verunreinigt, oft auch mit vielem Schwefelblei, ist arsenik- und kupferhaltig u. s. w.

Darstellung des metallischen Antimons.

Durch Schmelzen von Schwefelantimon mit Eisen erhält man das Metall, Regulus Antimonii, und Schwefeleisen, analog der Niederschlagsarbeit beim Bleiglanz. Man macht in Tiegeln Stabeisenabfälle glühend, schüttet 2—2½ mal so viel Schwefelantimon hinzu, bringt das Ganze in Fluss, rührt es gut um, und giesst es aus, worauf sich das unten abgeschiedene Metall (Regulus) leicht von der Decke von Schwefeleisen trennen lässt.

Eine andere Methode, welche ein weniger eisenhaltiges Produkt liefert, gründet sich darauf, dass antimonsaures Antimonoxyd, in einem gewissen Verhältniss mit Schwefelantimon geschmolzen, sich mit diesem zu Metall und schwefliger Säure

zersetzt. $3\,\dddot{Sb}\,\overset{\therefore\,\therefore}{Sb} + 4\,\overset{'''}{Sb} = 12\,\ddot{S} + 10\,Sb$. Der Theorie nach würden also $\frac{3}{5}$ des Erzes vollkommen oxydirt werden müssen, und auf die unzersetzten $\frac{2}{5}$ einwirken. Dieser Prozess ist mithin ganz analog dem Verschmelzen von Bleiglanz in Flammöfen, wird auch in solchen vorgenommen, und hat dieselben beiden Perioden. In der Röstperiode muss das Erz unter fortgesetztem Wenden nur so weit erhitzt werden, dass es weder zusammenbackt noch schmilzt; in der zweiten wird die Hitze verstärkt. Da das Metall aber gewöhnlich noch Schwefelantimon enthält, so wird es auf dem Heerde oder in Tiegeln mit Kohle umgeschmolzen. Wo schwefelsaures Natron, roher Weinstein u. s. w. durch ihren Preis anwendbar sind; setzt man sie hinzu, und gewinnt leichter und schneller das Metall.

Der im Handel vorkommende Regulus Antimonii, welcher hauptsächlich mit Blei als Legirung zum Letternguss gebraucht wird, bildet flache halbrunde Kuchen, deren Oberfläche in Folge der krystallinischen Struktur einen Stern zeigt, welcher beim Erstarren des Metalls unter einer Decke von Schwefelantimon am schönsten hervorgebracht wird.

ARSENIK.

Metallisches Arsenik kommt, wenngleich unrein, in der Natur als gediegen Arsenik oder Scherbenkobalt, und im Handel als Fliegenstein vor. Man kann daraus reines Arsenik erhalten, wenn man es mit etwas schwarzem Fluss mengt, und in einen kurzhalsigen Kolben bringt, den man in einem Tiegel zur Hälfte in Sand stellt, während man einen anderen Tiegel verkehrt darüber deckt, und das Ganze erhitzt. Es sublimirt sich dann in den oberen Tiegel.

Das Arsenik bildet stahlgraue stark glänzende Krystalle, Rhomboeder, die gleiche Form mit denen des Antimons, Tellurs und Wismuths haben. Es ist sehr spröde, hat ein spec. Gew. = 5,7 — 5,96. Beim Erhitzen schmilzt es nicht, sondern verflüchtigt sich leicht in Gestalt von Dämpfen, welche einen eigenthümlichen (knoblauchartigen) Geruch besitzen, was ein Hauptkennzeichen für die Gegenwart dieses Metalls ist.

An der Luft verliert es allmälig seinen Glanz, und wird

grau, was man der Bildung eines Suboxyd zuschreibt. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt es mit bläulichweisser Flamme und unter Entwicklung weisser Dämpfe, welche von arseniger Säure herrühren. Von Säuren, insbesondere Salpetersäure und Königswasser, wird es aufgelöst.

Das Aequiv. des Arseniks ist = 940,08, und wird mit As bezeichnet.

Man kennt drei Oxyde, ein Suboxyd, arsenige Säure und Arseniksäure; beide letzteren haben dieselbe Zusammensetzung wie die entsprechenden Säuren des Antimons.

Arsenige Säure, 1 At. Arsenik und 3 At. Sauerstoff, Äs, = 75,8 Arsenik und 24,2 Sauerstoff. Diese Verbindung, welche hie und da als sekundäre Bildung aus Arsenikerzen als Arsenikblüthe vorkommt, ist das wichtigste Präparat des Metalls, und wird im Grossen absichtlich oder als Nebenprodukt gewonnen. Sie führt den Namen weisser Arsenik, (Giftmehl, Hüttenrauch, weisses Arsenikglas). Sie bildet, frisch bereitet, ein vollkommen durchsichtiges farbloses Glas, welches ihren amorphen Zustand darstellt. Dieses Glas wird aber allmälig undurchsichtig, porzellanartig, indem die Säure in den krystallinischen Zustand übergeht, womit eine Abnahme des spec. Gew. von 3,74 bis zu [illegible] verbunden ist. Nur unter einem etwas stärkeren Druck als der der Atmosphäre, schmilzt sie zu jenem Glase, sonst aber bildet sie immer ein krystallinisches Pulver oder grössere deutliche Krystalle, welche häufig an den Röstöfen arsenikhaltiger Erze beobachtet werden können. Es sind reguläre Oktaeder. Die arsenige Säure ist aber dimorph, indem sich unter gewissen Umständen auch prismatische zweigliedrige Krystalle bilden; in beiden Formen ist sie zugleich mit den entsprechenden der antimonigen Säure isomorph.

Sie ist sehr schwerlöslich in Wasser, leichter in Chlorwasserstoffsäure. Löst man in letzterer in der Hitze die glasige Säure auf, so ist die Abscheidung jedes Krystalls aus der erkaltenden Flüssigkeit mit einer Lichterscheinung verbunden. Sie ist leicht flüchtig, und bildet geruchlose Dämpfe, nur wenn sie mit Kohle oder überhaupt reducirenden Körpern erhitzt wird, giebt sie die eigenthümlichen riechenden Dämpfe von metallischem Arsenik. Sie wirkt, wie alle Arsenikverbindun-

gen, auf den Organismus als starkes Gift. Sie ist eine schwache Säure, und bildet mit den Basen grossentheils sehr lockere Verbindungen. Auf Verbindungen, welche leicht Sauerstoff abgeben, wirkt sie reducirend.

Arseniksäure, 1 At. Arsenik und 5 At. Sauerstoff, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$, 65,28 Arsenik und 34,72 Sauerstoff enthaltend, wird durch Kochen der arsenigen Säure mit Königswasser und Abdampfen erhalten. Sie ist eine milchweisse feste Masse, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht, und mit Wasser ein krystallisirendes Hydrat bildet. Beim Glühen zerlegt sie sich in arsenige Säure und Sauerstoff. Sie ist eine starke Säure, die mit der Phosphorsäure grosse Aehnlichkeit hat. Ihre Salze haben dieselbe Krystallform wie die entsprechenden phosphorsauren Verbindungen.

Arsenikwasserstoff ist ein sehr giftiges brennbares Gas, welches durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Arsenikzink entsteht. Erhitzt, zerlegt es sich in seine Bestandtheile, worauf sich die Methode von Marsh zur Auffindung des Arseniks in den kleinsten Mengen gründet.

Schwefelarsenik. Wenigstens 4 Verbindungen sind bekannt, unter denen folgende die wichtigsten sind:

1. Unterarseniges Sulfid, $\overset{''}{As}$ = 70 Arsenik und 30 Schwefel. Es führt den Namen Realgar, und kommt im Mineralreich in schönen rothen zwei- und eingliedrigen Krystallen vor. Künstlich wird es leicht durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile erhalten. Das im Grossen dargestellte führt den Namen rothes Arsenikglas, und wird durch Destillation von Arsenikkies aus irdenen Retorten, und Umschmelzen in gusseisernen Kesseln bereitet, enthält aber stets eine beträchtliche Menge arseniger Säure beigemengt. Es bildet rothe oder braune Massen von muschligem Bruch, ist leicht schmelzbar, flüchtig, verbrennt an der Luft zu schwefliger und arseniger Säure und dient als Farbe, in der Kattundruckerei (zur Reduktion des Indigo), und in Feuerwerkssätzen zum Weissfeuer (Gemenge mit Salpeter und Schwefel).

2. Arseniges Sulfid, $\overset{'''}{As}$, der arsenigen Säure entsprechend, 60,95 Arsenik und 39,05 Schwefel. Es findet sich als Auripigment (Operment, Rauschgelb) in der Natur, und wird im Grossen auf Arsenikwerken durch Zusammenschmelzen

von 7 Theilen arseniger Säure und 1 Th. Schwefel in eisernen Kesseln und Sublimation des Produkts gewonnen, welches man nöthigenfalls noch raffinirt. Es enthält gleichfalls oft viel arsenige Säure, weil jenes Verhältniss ganz unrichtig ist, und nur $1\frac{1}{2}$ Th. arsenige Säure auf 1 Th. Schwefel genommen werden müsste. Auf nassem Wege erhält man dieselbe Verbindung, wenn eine saure Auflösung von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoffgas gefällt wird.

Das Operment kommt in gelben, selten durchscheinenden, amorphen Stücken vor, ist leichtschmelzbar und flüchtig und dient als Farbe.

3. Arseniksulfid, $\overset{'''''}{As}$, der Arseniksäure entsprechend, 48,3 Arsenik und 51,7 Schwefel enthaltend, kann nur aus sauren Auflösungen von Arseniksäure durch Schwefelwasserstoffgas erhalten werden, ist heller gelb, sonst dem vorigen sehr ähnlich.

Die beiden letzteren Schwefelungsstufen sind Sulfosäuren, und das arsenige Sulfid insbesondere ist als solche in vielen Erzen enthalten.

Arsenikerze.

1. Gediegen Arsenik, Scherbenkobalt, ein mehr oder minder reines Metall.

2. Arsenikblüthe, die natürliche arsenige Säure, ein sekundäres Erzeugniss.

3. Realgar; und 4. Auripigment (s. oben).

5. Arsenikeisen, wovon zwei Arten, nämlich FeAs und $Fe^4 As^3$ vorzukommen scheinen.

6. Arsenikkies, $\overset{''}{Fe} + FeAs$.

Namentlich die beiden letzteren sind das Material für die ausschliessliche Gewinnung des Arseniks.

Ausserdem aber giebt es eine Menge anderer Erze, welche Arsenik enthalten und bei deren Verarbeitung daher, da sie fast immer geröstet werden, arsenige Säure als Nebenprodukt erhalten wird.

Es sind dies vorzüglich: Speisskobalt, Kobaltglanz, Weiss- und Rothnickelkies, Arseniknickelglanz, Arsenikfahlerz, lichtes Rothgültigerz; und ausserdem Arseniksilber, Arsenikantimon, Dufrenoysit, Kupferblende, Geokronit, und folgende arsenik-

saure Salze: Pharmakolith, Skorodit, Arsenikslnter, Würfelerz, Arseniosiderit, Nickelocker, Kobaltblüthe, Euchroit, Olivenit, Strahlerz, Kupferschaum, Erinit, Linsenerz, Zinkarseniat, Braunbleierz etc.

Gewinnung des metallischen Arseniks.

Sie ist von untergeordneter Bedeutung. Man bringt entweder das natürliche, den Scherbenkobalt, als solches in den Handel, oder man destillirt Arsenikkies mit etwas Kohlenpulver in thönernen Cylindern, indem man Eisenblech einschiebt und Vorlagen anlegt, in welchen das Arsenik als krystallinisches Sublimat sich ansetzt.

Gewinnung der arsenigen Säure.

Von der gelegentlichen Gewinnung des weissen Arseniks beim Rösten von Kupfer-, Silber- und Zinnerzen ist schon mehrfach die Rede gewesen. Auch bei der Verarbeitung von Nickel- und Kobalterzen liefert der Röstprozess grosse Mengen. Hier ist daher nur der alleinigen Arsenikdarstellung auf sogenannten Gifthütten zu erwähnen. Das Material ist ausschliesslich Arsenikeisen und Arsenikkies, und das Verfahren besteht darin, diese in einer Art Muffelofen zu rösten, wobei arsenige Säure sich verflüchtigt und Eisenoxyd zurückbleibt.

Zu Reichenstein in Schlesien, wo sich eine der grössten und am besten eingerichteten derartigen Anlagen befindet, macht man ein Gemenge von Arsenikeisen und Arsenikkies zu Gute, welches im dortigen Serpentin lagerartig vorkommt. Es wird als Schlich angewendet. Die Oefen sind Flammöfen, in denen eine aus feuerfestem Thon construirte grosse Muffel liegt, welche durch die Flamme von unten und von den Seiten erhitzt wird, die zuletzt in einen gemeinsamen Schornstein tritt. Der Erzschlich wird durch eine Oeffnung in der Wölbung der Muffel auf den Boden derselben gebracht und dort fortwährend gewendet, weshalb zum Schutz der Arbeiter die Vorderwand des Ofens noch mit einem Mantel umgeben ist, der den Zug von unten erhält und in eine Esse mündet. Die Arsenikdämpfe gelangen aus der Muffel in einen abwärts geneigten Kanal, von hier in einen horizontalen. Hier schlägt sich die meiste arsenige Säure nieder. Zur vollständigen Verdichtung

ist aber ein sogenannter Giftthurm angebaut, in welchem der Luftstrom zuerst durch mehrere trichterartige Räume, dann in Kammern von 12 Fuss Länge und 8 Fuss Höhe und zuletzt in die freie Luft tritt.

Man bringt 9—10 Ctr. Erzschlich auf den Boden der Muffel und giebt schwache Glühhitze; nach etwa 12 Stunden zieht man die Abbrände aus der vorderen Oeffnung und lässt sie in ein unter dem Ofen befindliches Gewölbe fallen, wo sie durch Wasser abgekühlt werden. Sie sehen braunroth aus, enthalten neben vielem Eisenoxyd auch noch eine beträchtliche Menge arseniksaures Eisenoxyd und etwas Gold. (S. Gold.)

Die arsenige Säure der Condensationsräume ist ein lockeres krystallinisches Pulver (Arsenikmehl, Giftmehl). Theils um sie zu reinigen, theils um ihr die im Handel verlangte Form massiver Stücke zu geben, wird sie raffinirt. Zu diesem Zweck stehen mehre gusseiserne Kessel nebeneinander über einem Feuerraum. Auf ihren Rand setzt man drei eiserne Ringe, auf den oberen eine Haube mit einem Röhrenansatz, der in mehre Condensationskammern führt. Jeder Kessel wird mit $3\frac{1}{4}$ Ctr. Giftmehl beschickt, in allen Verbindungen sorgfältig lutirt und dann so gefeuert, dass nicht durch zu schwache Hitze zu viel als Mehl sich sublimirt. Nach Beendigung der Arbeit und erfolgter Abkühlung findet man die Innenseite der Ringe mit geschmolzener glasiger Säure (Arsenikglas) überzogen. Das pulverige Sublimat kommt zur nächsten Arbeit.

Die Hauptconsumtion geschieht bei der Darstellung grüner Farben (Schweinfurter Grün etc.), bei der Glasfabrikation, zum Tödten von Ungeziefer, in der Kattundruckerei u. s. w.

KOBALT.

Reines Kobalt wird erhalten, wenn man oxalsaures Kobaltoxyd unter einem metallfreien Glase in der Weissglühhitze reducirt, oder in pulveriger Form, wenn man ein Oxyd des Kobalts in Wasserstoffgas erhitzt.

Es hat eine grauschwarze Farbe, ist körnig, spröde; wiegt im compakten Zustande 8,5—8,7, im pulverigen 8,95; es ist schwach magnetisch, vielleicht aber wirkt es, absolut frei von

Eisen und Nickel, gar nicht auf den Magnet. Erst in sehr hoher Temperatur schmilzt es. Von verdünnten Säuren wird es langsam, von Salpetersäure und Königswasser leicht aufgelöst. Die Kobaltauflösungen sind roth gefärbt mit wenigen Ausnahmen.

Das Aequivalent des Kobalts ist = 369,0 und wird mit Co bezeichnet.

Man kennt mit Sicherheit zwei Oxyde. Das Kobaltoxyd, $\dot{Co}$, durch Erhitzen vom Hydrat oder Carbonat bei Luftausschluss erhalten, ist ein graues Pulver. Kobaltsesquioxyd, $\dddot{\overline{Co}}$, entsteht, wenn eine Kobaltauflösung mit Chlor und einem Alkali behandelt wird, als schwarzer wasserhaltiger Niederschlag. Wenn man Kobaltoxydhydrat, kohlensaures oder oxalsaures Kobaltoxyd oder das Hydrat des Sesquioxyds an der Luft oder in Sauerstoffgas glüht, so entsteht eine viel beständigere Verbindung, $\dot{Co}\dddot{\overline{Co}}$, welche durch starke Hitze in $\dot{Co}^4\dddot{\overline{Co}}$ überzugehen scheint.

Ein mehr oder minder reines Kobaltoxyd, dessen Hauptbestandtheil $\dot{Co}\dddot{\overline{Co}}$ ist, wird im Grossen für Porzellan- und Glasmalerei dargestellt. Man gewinnt es aus kobalt- und nickelhaltigen Erzen, welche auf die beim Nickel anzuführende Art behandelt werden, und scheidet es von diesem durch Fällung mit Chlorkalk, worauf man das Sesquioxyd theils mässig glüht, theils der Weissglühhitze aussetzt. Es wird in England viel zum Bemalen von Fayence verbraucht und soll nickelfrei sein.

Das Kobaltoxyd ertheilt allen kobalthaltigen Substanzen die Eigenschaft Glasflüsse, Email, Glasuren blau zu färben. Hierauf beruht seine Anwendung für sich und zur Darstellung der Smalte.

Kobalterze.

Die wichtigsten derselben sind:

1. Speisskobalt, CoAs. Zuweilen ist ein Theil Kobalt durch Nickel, immer aber durch Eisen ersetzt. Auch Co^2As^3 kommt als Tesseralkies vor.

2. Kobaltglanz, $\overset{\prime\prime}{Co} + CoAs$, fast immer etwas Eisen enthaltend.

3. Schwarzer Erdkobalt, $(\dot{Co},\dot{Cu})\ddot{Mn}^2 + 4\dot{H}$.

Ausser diesen kommen noch folgende vor, und werden zum Theil gelegentlich mit jenen gewonnen: Kobaltnickelkies $(\acute{Ni},\acute{Co})(\overset{'''}{Ni},\overset{'''}{Co})$. Kobaltarsenikkies $(\overset{''}{Co},\overset{''}{Fe})+(Co,Fe)As$. Kobaltblüthe, $\dot{Co}^3\ddot{As}+8\dot{H}$. Kobaltvitriol $(\dot{Co},\dot{Mg})\dddot{S}+7\dot{H}$ etc.

In den meisten Fällen ist das Kobalt in seinen Erzen von Nickel begleitet, wie dies auch umgekehrt der Fall ist.

Darstellung der Smalte.

Die Smalte ist ein durch Kobaltoxyd blau gefärbtes Kaliglas, welches auf Blaufarbenwerken dargestellt wird, und als mehr oder minder feines Pulver in den Handel kommt.

Die dazu erforderlichen Substanzen sind: 1. Kobalterze; 2. Kieselsäure (Quarz); 3. Potasche, d. h. kohlensaures Kali.

Die Kobalterze. Nur wenige Blaufarbenwerke haben den Vortheil, reine nickelfreie Kobalterze in hinreichender Menge verwenden zu können, wie dies z. B. auf dem zu Modum in Norwegen der Fall ist, wo der reine Kobaltglanz von Skuterud verarbeitet wird. An anderen Orten, z. B. bei Schneeberg in Sachsen, ist Speisskobalt das Hauptmaterial, der Nickel und Eisen enthält, und zum Theil mit Wismuth gemengt ist, welches zuvörderst durch Aussaigern entfernt wird. Aber selbst das reinste Erz ist fast stets mit Kupferkies, Schwefelkies (Bleiglanz, Blende) und mit Theilen des Gesteins vermengt.

Die Erze werden gepocht und zu Schlich gezogen, wodurch wenigstens die erdigen Beimengungen sich grösstentheils entfernen lassen. Alsdann werden sie geröstet, um das Kobalt zu oxydiren, Schwefel und Arsenik zu verflüchtigen. Dies Rösten darf aber nur dann vollständig geschehen, wenn die Erze sehr rein sind, insbesondere kein Nickel enthalten. Verwandelt man nämlich durch Entfernung des Arseniks auch das Nickel in Oxyd, so löst sich dies gleichzeitig mit dem Kobaltoxyd in dem Glase auf, und verändert die rein blaue Farbe desselben in eine schmutzig röthliche, oder modificirt sie wenigstens nicht zu ihrem Vortheil. Bleibt aber durch unvollständiges Rösten eine gewisse Menge Arsenik zurück, so geht beim späteren Schmelzen kein Nickeloxyd in das Glas, sondern findet sich als Arseniknickel, eine geschmolzene Masse, Speise, bildend, unter demselben.

Zum Rösten dienen Flammöfen mit niedrigem Gewölbe,

welche mit Holz gefeuert werden. Die Arsenikdämpfe treten aus den Zügen in lange Giftfänge, in denen sich viel Giftmehl (arsenige Säure) niederschlägt. 3—5 Ctr. Erz schlich breitet man auf dem Heerde einige Zoll hoch aus, und wendet ihn von Zeit zu Zeit, bis keine Dämpfe mehr erscheinen, oder eine vorläufige Probe den Grad des Röstens bestimmt hat. (Auf Modum röstet man 8—16 Stunden.)

Auf Modum hat man für die ärmeren Erze ein Concentrationsschmelzen eingeführt, indem sie in offenen Tiegeln mit Zusätzen von Eisenhohofenschlacken und Glasbrocken geschmolzen werden. Dabei verschlacken die erdigen Begleiter, auch viel Eisen wird entfernt und in eine dichte schwarze Schlacke übergeführt, die man abzieht, während das gereinigte Erz in sechs Vertiefungen fliesst, in denen sich zu unterst mehrere Verbindungen bilden, König oder Kobaltmetall genannt, die oft krystallisiren. Sie wurden von Scheerer und Francis untersucht*).

Es sind theils lange, wahrscheinlich zwei- und eingliedrige gestreifte Prismen, theils grosse metallischglänzende Tafeln, die in einer krystallinischen Masse liegen. Die Farbe ist grau, auf dem Bruch röthlichweiss, stark glänzend. Die Untersuchung gab:

	Die Prismen:	Die Tafeln:
Schwefel	0,16	0,50
Arsenik	36,02	35,20
Kobalt	53,71	31,35
Eisen	10,05	23,15
Kupfer	0,86	8,90
	100,80	99,10

Hiernach scheinen sie $(Co, Fe, Cu)^{8}$ As zu sein, eine Verbindung, die sich statt des Kobalts mit Nickel als Nickelspeise vorkommt**).

Der Quarz, welcher möglichst rein gewählt wird, muss durch Brennen mürbe gemacht werden, so dass er sich pochen lässt. Man pflegt ihn dann zu waschen, in einem Ofen schwach zu glühen und zu sieben.

*) Poggend. Ann. Bd. 50. S. 513.

**) S. Nickel und ferner die Bleispeise, S. 184.

Die Patasche wird nochmals calcinirt; sie kann nicht durch die viel reinere Soda ersetzt werden, weil Kobaltnatrongläser nicht rein blau gefärbt sind.

Der Blaufarbenofen zum Schmelzen der Smalte hat die Construktion eines Glasofens. Ueber zwei etwas abwärts geneigten Rosten aus feuerfesten Steinen erhebt sich der Feuerraum mit einem ähnlichen Gewölbe und einer runden Oeffnung, dem Flammenloch, in der Mitte, durch welches die Flamme in den Arbeitsraum tritt, der kreisrund und mit einem halbkugelförmigen Gewölbe bedeckt ist, in welchem letzteren sich Oeffnungen befinden, die den Zug vermitteln, und den verbrannten Gasen einen Abzug gestatten. Auf der Sohle des Ofens, der Bank, stehen rund um das Flammenloch die Schmelztiegel, Häfen, welche aus feuerfestem Thon gebrannt sind, und vor deren jedem eine Arbeitsöffnung angebracht ist, die nöthigenfalls durch eine eiserne Thür verschlossen wird. Zwei gegenüberliegende grössere durch Thonplatten verschlossene Oeffnungen dienen zum Einsetzen und Herausziehen der Häfen*).

Das Mengen der Materialien zu dem Satz geschieht in Verhältnissen, welche durch die Intensität des Produkts bedingt werden, und man betrachtet sie als Geheimniss der Werke. Im Allgemeinen wird $\frac{1}{3}$ Potasche gegen $\frac{2}{3}$ Quarz und Erz angewendet. Da die Qualität der einzelnen Stoffe, namentlich des Erzes, sich ändert, so pflegt man vor jeder Schmelzung Proben im Kleinen zu machen, um die Farbe des Produkts zu ermitteln. Gleichzeitig fügt man dem Satz etwas arsenige Säure hinzu, welche, wie überhaupt bei der Glasfabrikation, auch hier den Zweck hat, das die Gläser grün färbende Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln. Das Mischen erfolgt in hölzernen Kästen, und jeder Hafen wird mit etwa 3 Ctr. des Satzes beschickt.

Nachdem der Inhalt der Häfen vollkommen geschmolzen ist, schöpft man das blaue Glas mit eisernen Löffeln aus, und giesst es in kaltes Wasser. Bei nickelhaltigen Erzen bleibt auf dem Boden der Häfen die Speise, welche durch untere Oeffnungen abgelassen, und auf Silber und Nickel benutzt wird.

*) S. Beschreibung des Blaufarbenofens von Modum in Scheerer's Metallurgie, S. 215.

Das in Wasser abgeschreckte Glas kommt unter Pochstempel oder Walzen, und wird dann zwischen Granitsteinen mit Wasser fein gemahlen. In den Waschfässern setzt sich das Gröbere zuerst ab, welches von neuem gemahlen oder als Streublau verkauft wird. Die Trübe gelangt in andere Fässer, um sich vollständig niederzuschlagen. Dadurch entsteht der **Eschel**, der wiederholt geschlämmt wird, wodurch die aus der Feinheit der Theilchen hervorgehenden verschiedenen Farbennüancen entstehen. Hierbei zieht zugleich das Wasser ein basischeres schmutzig gefärbtes Glas aus, welches als Sumpfeschel für sich gesammelt wird. Die Eschel werden zuletzt getrocknet und gesiebt.

Die Smalte wird als blaue Farbe, die den Säuren und Alkalien widersteht, vielfach benutzt, ist aber in neuerer Zeit durch das künstliche Ultramarin sehr verdrängt worden*).

Ausser Smalte brachte man besonders früher geröstete Kobalterze für sich als **Saflor**, oder gemengt mit Quarzsand als **Zaffer** in den Handel.

NICKEL.

Die Darstellung des reinen Metalls ist ganz die des Kobalts.

Es ist silberweiss, dehnbar, so dass man es in Blech und Draht verwandeln kann, stark magnetisch. Sein spec. Gew. giebt man im compakten Zustande = 8,6 — 9,0 an; das durch Wasserstoffgas reducirte wiegt 8,97 — 9,26. In der Hitze und zu den Säuren verhält es sich wie Kobalt, nur sind seine Auflösungen fast stets grün gefärbt.

Sein Aequiv. ist = 369,67, wahrscheinlich genau ebenso gross wie das vom Kobalt, und wird mit Ni bezeichnet.

Man kennt **Nickeloxyd**, $\dot{Ni}$, und **Nickelsesquioxyd** (Superoxyd), $\overset{\cdots}{\overline{Ni}}$. Jenes ist ein graues Pulver, welches durch Kohlenoxydgas leicht reducirt wird. Auf und in manchen

*) Ueber das Modumer Blaufarbenwerk s. **Böbert** in Karsten's Archiv, Bd. 21. S. 207. Dies zur Zeit meines Besuches (im J. 1844) höchst blühende Werk soll jetzt ebenfalls in Folge des eben erwähnten Umstandes sehr herabgekommen sein.

Gaarkupfern, z. B. denen von Riechelsdorf (S. 210. 248), findet man es in regulären Oktaedern krystallisirt.

Nickelerze.

Folgende sind die häufigsten:

1. Rothnickelkies (Kupfernickel), $Ni^2 As$.
2. Weissnickelkies (Arseniknickel), $Ni As$.
3. Nickelglanz, besonders Arseniknickelglanz, $\dot{N}i + Ni As$; weniger häufig Antimonnickelglanz, $\ddot{N}i + Ni Sb$.
4. Nickelhaltiger Magnetkies.

Ausserdem sind nickelhaltig:

Meteoreisen, Antimonnickel, Haarkies, Kobaltnickelkies, Nickelwismuthglanz, Pimelit, Nickelsmaragd, Nickelocker. Bei der grossen Aehnlichkeit von Nickel und Kobalt und der gleichen Zusammensetzung aller ihrer entsprechenden Verbindungen ist es leicht erklärlich, dass sie sich gegenseitig fast immer begleiten.

Ein vorzügliches Material für die Gewinnung des Nickelmetalls sind ausser den Erzen die mit dem Namen Speise bezeichneten eigenthümlichen Arsenikverbindungen, welche beim Blei-, Kupfer- und Smalteschmelzen fallen. Ausserdem sind manche Kupfer, z. B. die Krätzkupfer aus Kupferschiefer, so reich an Nickel, dass sie für die Darstellung desselben dienen können.

Darstellung des Nickels im Grossen.

Seitdem eine Legirung von Nickel, Kupfer und Zink, das Neusilber oder Argentan, sehr allgemeine Anwendung gefunden hat, ist die Darstellung des Nickels aus Substanzen, die man früher als werthlos ansah, ein Gegenstand von Bedeutung geworden. Nickelglanz, Roth- und Weissnickelkies, nickelhaltiger Magnetkies und die Nickelspeisen werden dazu besonders benutzt. Das Metall ist ihnen an Arsenik oder an Schwefel gebunden.

Die Zusammensetzung der Nickelspeise ergeben folgende Analysen:

1. Speise, nach Berthier.
2. Dergl., nach Wille.

3. In Quadratoktaëdern krystallisirt, nach Wöhler.

4. Grobblättrig krystallinisch, nach François.

5. Von der Wissenbacher Nickelhütte bei Dillenburg, nach Schnabel.

6. Aus Baiern stammend. Marchand.

7. Aus Sachsen, nach Schneider.

8. Ungarische, aus Dobschauer Erzen, nach Dougherty, (in meinem Laboratorio untersucht).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Schwefel	6,9	2,55	1,65	1,01	7,05	—	2,18	13,74
Arsenik	44,3	40,47	44,10	34,07	31,98	36,92	35,32	26,29
Nickel	47,2	52,68	52,73	52,58	55,57	33,48	43,25	40,39
Kobalt	Spur	Spur	—	3,28	—	—	3,26	10,08
Eisen	?	2,72	1,60	10,06	0,60	31,40	0,87	6,05
Kupfer	Spur	1,81		—	2,93	—	1,57	3,12
Antimon	1,0	—	—	—	Rückstand 0,18	—	Bi 13,18	100,66
	99,4	99,98	100,08	101,00	99,76	101,75	99,73	

Der Schwefel gehört gewiss nicht zur Zusammensetzung der Speise; denn theils fehlt er zuweilen ganz oder beinahe, theils findet kein einfaches Verhältniss statt, wenn man ihn als Vertreter des Arseniks betrachten wollte. Zieht man ihn daher als RS ab, so ist das Arseniet

a. in No. 1 = Ni^2As (wie Rothnickelkies)

b. in No. 2, 3, 7 = Ni^3As

c. in No. 4 = Ni^4As

während die übrigen Gemenge dieser beiden letzteren Verbindungen darstellen. Auch die S. 184 erwähnte Bleispeise hat die Zusammensetzung von c, welche zugleich dem beim Kobalt beschriebenen krystallisirten Produkt zukommt.

Zur Darstellung des Nickels wird die Speise in Flammöfen geröstet. Dabei verliert aber das Arseniknickel bei weitem nicht seinen ganzen Arsenikgehalt. Plattner hat dargethan*), dass durch Behandlung von Arseniknickel unter der Muffel eine constante Verbindung Ni^4As zurückbleibt.

In Birmingham, wo man ungarisches Erz (unreinen Nickelglanz etc.) verarbeitet, schmilzt man dasselbe in einem Flammofen mit ein wenig Kalkstein und Flussspath in starker Hitze,

*) Beitrag zur Erweiterung der Probirkunst. Freiberg 1849.

und erhält so die reinen Metallverbindungen neben einer Schlacke. Sie werden als sehr feines Pulver 12 Stunden geröstet. Dann löst man die Masse in Chlorwasserstoffsäure auf, wobei wenig zurückbleibt, zum Beweise, dass pulverförmiges Arseniknickel unter fleissigem Umrühren ziemlich vollständig oxydirt werden kann. Die verdünnte Auflösung versetzt man mit Chlorkalk und Kalkmilch, welche Arsenik und Eisen abscheiden, deren letzte Antheile nebst etwas Kupfer durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas niederfallen. Alsdann scheidet man aus dem Filtrat das Kobalt, wovon die Erze halb so viel als Nickel, etwa 3 p. C., enthalten sollen, durch Chlorkalk, und schlägt das Nickeloxyd durch Kalkmilch nieder. Dies wird geglüht, und (mit Kohle gemengt?) zu metallischem porösem Nickel (Nickelschwamm) reducirt.

Nickeloxyd reducirt sich schon in porösen Thontiegeln durch die brennbaren Gase der Flamme.

Das käufliche Nickel bildet graue schwammige Stücke, deren Gehalt ungleich ist. Zuweilen ziemlich rein, enthalten sie nicht selten noch Arsenik, Kupfer und Eisen.

a. Aus der Fabrik von Henkel in Kassel, nach Schnabel.

b. und c., zwei verschiedene Sorten, in meinem Laboratorio von Rolke und Soutzos untersucht.

	a.	b.	c.
Nickel	88,09	83,15	75,00
Eisen	2,65	2,90	6,58
Kupfer	7,85	2,25	1,31
Arsenik	—	4,93	3,42
In Säuren Unlösliches	—	6,77	12,50
	98,59	100.	98,81

WISMUTH.

Das im Grossen dargestellte Wismuth ist niemals ganz rein; man findet darin Silber (oft ziemlich viel), Eisen, Blei, Arsenik u. s. w. Wenn man basisch salpetersaures Wismuthoxyd im Kohlentiegel oder mit schwarzem Fluss schmilzt, erhält man es rein.

Es zeichnet sich durch seine röthlichweisse Farbe, grossblättrige Textur und Sprödigkeit aus. Es krystallisirt sehr

leicht, besonders wenn man es schmilzt, und von Zeit zu Zeit etwas Salpeter darauf wirft, bis die Oberfläche nicht mehr mit Farben anläuft, es dann möglichst langsam erkalten lässt, und das noch flüssige Innere ausgiesst. Die Krystalle, welche man lange für Würfel hielt, sind Rhomboeder mit einem Endkantenwinkel von 87° 40′, spaltbar nach der geraden Endfläche, oft zwillingsartig verwachsen, treppenförmig vertieft und bunt angelaufen. Das Wismuth ist isomorph mit Antimon, Arsenik und Tellur.

Das spec. Gew. des rohen Wismuths ist nach Marchand und Scheerer = 9,783, das des reinen = 9,799, wird aber durch starken Druck = 9,779 — 9,655 — 9,556.

Es ist eines der leichtflüssigsten Metalle, denn sein Erstarrungspunkt liegt bei 264°. In starker Hitze ist es flüchtig. An der Luft oxydirt es sich beim Erhitzen und brennt mit blauer Flamme. Salpetersäure löst es leicht auf. Die nicht zu sauren Wismuthauflösungen werden durch Wasser gefällt, indem basische Salze sich niederschlagen.

Das Aeq. des Wismuths ist = 1330,38 und wird mit Bi bezeichnet.

Es bildet ein Oxyd, $\dddot{Bi}$, von gelber Farbe, und eine oder mehrere höhere Oxydationsstufen, die sich zum Theil mit jenem verbinden können.

Wismuth ist ein Bestandtheil des Rose'schen Metalls und aller leichtflüssigen Legirungen, die gewöhnlich noch Zinn und Blei enthalten, und die als Metallbäder so wie beim Stereotypenguss und zum Abformen von Holzschnitten, auch als Sicherheitsscheiben in Dampfkesseln gebraucht werden. Eine daraus sich absondernde krystallisirte Verbindung, welche 15,76 Zinn, 26,56 Blei und 57,68 Wismuth enthält, ist Sn Bi + Pb Bi.

Wismutherze.

Hauptsächlich ist dies das gediegene Wismuth; minder häufig ist Wismuthglanz (Schwefelwismuth), Wismuthocker (Oxyd), Wismuthspath (kohlensaures Wismuthoxyd), und selten andere wismuthhaltige Verbindungen: Kupferwismutherz, Nadelerz, Tellurwismuth etc.

